

ELEKTROAKUSTISCHER EFFEKT AN
TRIGONALEM SELEN UND Se-Te-MISCHKRISTALLEN

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereichs Physik
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

JÜRGEN NIKLAS
aus Erfurt/Thüringen

Marburg/Lahn 1974

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg (Lahn)



Vom Fachbereich Physik der Philipps-Universität
Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am: 21.6.1974

Tag der mündlichen Prüfung am: 26.6.1974

Berichterstatter: Prof. Dr. J. Stuke

Mitberichterstatter: Prof. Dr. O. Madelung

Zusammenfassung

An trigonalem Selen und Se-Te-Mischkristallen wurde im Bereich der Störleitung die Löcherbeweglichkeit mit Hilfe des elektroakustischen Effektes zusammen mit der Leitfähigkeit bei kleinen und höheren elektrischen Feldern gemessen. Während die Leitfähigkeit bei kleinen Feldern das für diese Materialien bekannte anomale Verhalten zeigt, hat die Leitfähigkeit bei höheren elektrischen Feldern unter bestimmten Bedingungen weitgehend Eigenschaften eines normalen Leitungsmechanismus. Unter denselben Bedingungen stimmen Meßergebnisse für die Ladungsträgerbeweglichkeit aus dem elektroakustischen Effekt mit denen der magnetischen Widerstandsänderung überein, während in allen anderen Fällen charakteristische Abweichungen auftreten. Mit einer einfachen Modellvorstellung, die von einer inhomogenen Leitfähigkeit der Proben ausgeht, läßt sich das beobachtete Verhalten von Leitfähigkeit und elektroakustischem Effekt konsistent erklären. Dieses Modell liefert ein Kriterium dafür, unter welchen Bedingungen an einer inhomogenen Probe Ladungsträgerbeweglichkeit und Leitfähigkeit in den niederohmigen Teilbereichen direkt gemessen werden können. Die ermittelten Werte für die ungestörten Kristallbereiche von Se-Te-Mischkristallen und von trigonalem Selen befinden sich in guter Übereinstimmung mit den Ladungsträgerkonzentrationen aus Thermokraftmessungen. Darüber hinaus ist es mit Hilfe dieser Modellvorstellung möglich, aus Messungen des elektroakustischen Effektes an inhomogenen Proben Aufschlüsse über die räumliche Ausdehnung der Inhomogenitäten zu erhalten.

1. Einleitung	1
2. Probenpräparation und Meßverfahren	4
2.1 Probenherstellung.	4
2.2 Durchführung und Auswertung der Messungen	6
2.2.1 Bestimmung der Beweglichkeit mit Hilfe des elektroakustischen Effektes	6
2.2.2 Aufnahme und Differentiation der Strom- Spannungskennlinien	9
2.3 Beschreibung der Apparatur	10
3. Meßergebnisse	13
3.1 Tellur und tellurreiche Mischkristalle	13
3.2 Mischkristall mit 40% Se-Gehalt	16
3.3 Verformter Tellurkristall	22
3.4 Verformter Mischkristall mit 40% Se-Gehalt	26
3.5 Mischkristalle mit höherem Se-Gehalt	29
3.6 Selen-Dampfkristalle	31
3.6.1 Starke Belichtung	31
3.6.2 Belichtungsabhängigkeit	33
3.7 Selen-Schmelzkristalle	35
4. Deutung und Diskussion der Ergebnisse	38
4.1 Leitfähigkeit	38
4.1.1 Modellvorstellung zur Spannungsabhängigkeit des Stromes	38
4.1.2 Deutung der experimentellen Strom-Spannungs- kennlinien	42

4.2	Beweglichkeit	46
4.2.1	Einfaches Modell für den elektroakustischen Effekt in einem inhomogenen Medium	47
4.2.2	Interpretation der gemessenen Beweglichkeits- kurven	53
5.	Schluß	59
	Literaturverzeichnis	61

Einleitung

Die elektrischen Eigenschaften des trigonalen Selen zeigen Anomalien, die sich ohne besondere Annahmen über den Leitungsmechanismus nur schwer verstehen lassen. Bei Thermokraft- und Halleffektmessungen [1,2] erweist sich Selen stets als p-leitend mit einer nahezu temperaturunabhängigen Löcherkonzentration von etwa $10^{14}/\text{cm}^3$. Die Leitfähigkeit ist aktiviert, sie nimmt von Zimmertemperatur bis 77 K um annähernd drei Größenordnungen ab [3]. Obwohl Selen stark photoleitend ist, zeigt die Ladungsträgerkonzentration nur eine schwache Belichtungsabhängigkeit [4]. Für die Ladungsträgerbeweglichkeit ergibt sich aus Halleffektmessungen [2] ein Verhalten, das dem der Leitfähigkeit im wesentlichen analog ist. Dagegen lassen Messungen der magnetischen Widerstandsänderung [5] auf eine Beweglichkeit schließen, wie man sie für einen normalen Band-Leitungsmechanismus erwartet. Diese zunächst widersprüchlichen Ergebnisse lassen sich durch eine stark inhomogene Ladungsträgerkonzentration erklären [3]. Dabei wird angenommen, daß die Leitfähigkeit der Selenkristalle von der Löcherkonzentration dünner Verarmungszonen, den Barrieren, bestimmt wird, während für Thermokraftmessungen die wesentlich größeren normalleitenden Kristallbereiche maßgebend sind. Untersuchungen über den Einfluß einer plastischen Verformung der Kristalle weisen auf einen engen Zusammenhang von Barrieren mit Gitterstörungen hin [3].

Obwohl viele Interpretationen von Transportmessungen an Selen und Se-Te-Mischkristallen von der Barrierenvorstellung Gebrauch machen, sind die experimentellen Hinweise auf die Existenz die-

ser Barrieren oft nur recht indirekt. Das besondere Verhalten des Selens zeigt sich deutlich in den stark unterschiedlichen Ergebnissen, die verschiedene Meßmethoden für die Ladungsträgerbeweglichkeit liefern. Zur Überprüfung oder Erweiterung des Modells besteht daher das Interesse, noch nach weiteren Bestimmungsmöglichkeiten für die Trägerbeweglichkeit zu suchen und darüber hinaus noch Experimente durchzuführen, die eine möglichst direkte Aussage darüber ermöglichen, inwieweit die elektrische Feldstärke in den Kristallen tatsächlich inhomogen verteilt ist. Hierfür bieten sich wegen der ausgeprägten Piezoelektrizität [6] des Selens Untersuchungen über den elektroakustischen Effekt [7] an. Bei diesem von HUTSON [8] und HUTSON und WHITE [9] beschriebenen Effekt tritt infolge der piezoelektrischen Kopplung eine Verstärkung von Gitterschwingungen ein, wenn die Geschwindigkeit der Ladungsträger bei einem bestimmten äußeren Feld die Schallgeschwindigkeit erreicht. Da die auf das Phononensystem übertragene Energie den Ladungsträgern entzogen wird, äußert sich das Einsetzen der elektroakustischen Verstärkung in einem Abknicken der Strom-Spannungskennlinie. Aus der Lage dieses Knicks läßt sich bei Kenntnis der Schallgeschwindigkeit die Driftbeweglichkeit bestimmen. Die elektroakustischen Phänomene sind bereits an zahlreichen Halbleitern studiert worden [10-14].

An trigonalem Selen wurden solche Untersuchungen von WORT [15] durchgeführt. Die Ergebnisse für die Ladungsträgerbeweglichkeit befinden sich besonders bei den höheren Temperaturen in guter Übereinstimmung mit Werten aus der magnetischen Widerstandsänderung [5]. Im Rahmen der Barrierenvorstellung ist aber gerade die-

se Tatsache nicht zu verstehen. Infolge der erwähnten Inhomogenitäten sollte die elektrische Feldstärke in kleinen Kristallbereichen erheblich größer, in den übrigen Gebieten wesentlich kleiner sein, als man aus Kontaktabstand und angelegter Spannung berechnet. Die für die Beweglichkeitsbestimmung herangezogene Feldstärke ist demnach an keiner Stelle des Kristalls wirklich vorhanden.

Da der elektroakustische Effekt im Falle des Selen ein wichtiges Hilfsmittel für die Beweglichkeitsbestimmung ist, andererseits sich aber vorliegende Meßergebnisse nicht in die bestehenden Modellvorstellungen einordnen lassen, erscheint eine nähere Untersuchung der erwähnten Diskrepanzen interessant.

Die elektroakustischen Eigenschaften des dem Selen isomorphen Tellurs sind in einer Reihe von Arbeiten [12,16-20] weitgehend geklärt worden. Andererseits findet man in der Se-Te-Mischkristallreihe einen stetigen Übergang von dem normalen Leitungsmechanismus des Tellurs zu dem anomalen Verhalten des Selen [23]. Es ist deshalb zweckmäßig, die Untersuchungen auf Se-Te-Mischkristalle auszudehnen, da sich hier die von Tellur bis Selen zunehmenden Barriereneinflüsse eindeutiger und besser identifizieren lassen, als das bei reinem Selen möglich wäre.

2. Probenpräparation und Meßverfahren

2.1 Probenherstellung

Als Proben für die Messungen an Tellur, Se-Te-Mischkristallen und Se-Schmelzkristallen dienten kleine parallel zur kristallographischen c-Achse orientierte Stäbchen mit einer Länge von etwa 5 bis 10 mm und einer Querschnittsfläche von 1 bis 4 mm². Aus den nach der Czochralski-Verfahren gezogenen Tellurkristallen [21] mit einer Ladungsträgerkonzentration von etwa $10^{16}/\text{cm}^3$ wurden zunächst durch Spalten unter flüssigem Stickstoff Stäbchen herauspräpariert. In dem anschließenden Ätzvorgang nach dem Honneywell-Rezept [22] wurden die Oberflächen bis zu einer Tiefe von 1 mm abgetragen. Als Stromzuführungen fanden an den Enden der Probe eingeschmolzene Golddrähte von 0,1 mm Dicke Verwendung, während in den mittleren Teil eingeschmolzene Golddrähte von 0,05 bis 0,1 mm Dicke zwei Potentialsonden bildeten.

In grundsätzlich gleicher Weise wurden die nach dem Bridgman-Verfahren oder dem Zonenschmelz-Verfahren hergestellten Se-Te-Mischkristalle [23] behandelt. Durch das Einschmelzen der Kontakte etwa gebildete amorphe Selenbereiche wurden durch eine einstündige Temperung der fertigen Proben in einer Argon-Schutzatmosphäre innerhalb der Meßapparatur kristallisiert. Längere Temperungen verbesserten die hier interessierenden Eigenschaften der Mischkristalle nicht. Die im folgenden angegebenen Zusammensetzungen der Se-Te-Kristalle beziehen sich auf die Zusammensetzung der Schmelze und können daher von dem tatsächlichen Wert um bis zu 10% abweichen [24]. Für die hier interessierenden Messun-

gen ist dies jedoch ohne Belang, da die untersuchten Kristalle denselben Chargen entstammen, an denen auch die zum Vergleich herangezogenen Ergebnisse von Messungen der magnetischen Widerstandsänderung [25] gewonnen wurden.

Die Proben aus reinem Selen erhielten keine Sonden. Bei den aus den Se-Schmelzkristallen [23] angefertigten Stäbchen wurden die Stirnflächen senkrecht zur c-Achse plangeschliffen und nach einer Na_2S -Ätzung des Kristalls zur Kontaktierung zunächst mit Nickel, dann mit Gold bedampft. Die aus der Dampfphase hergestellten Se-Plättchen mit einer Fläche von etwa $3 \times 4 \text{ mm}^2$ und einer Dicke von ca. 0,5 mm erhielten auf die gleiche Weise komplanare Kontakte mit einem Abstand von 2 bis 3 mm. Die Stromflußrichtung war hierbei wieder parallel zur c-Achse. Alle Se-Proben wurden in der Meßapparatur unter Argon mehrere Stunden bei einer Temperatur von etwa 480 K getempert.

Abbildung 1 zeigt am Beispiel einer Probe mit Sonden die freitragende Anbringung eines Kristalls in dem Kryostatengehäuse. Diese Anordnung erwies sich als am besten geeignet, die durch den relativ hohen Dampfdruck des Selens bei höheren Spannungen leicht auftretenden Überschläge möglichst zu vermeiden. Die direkte Anbringung eines Thermoelementes auf der Probe sowie die nur mäßige thermische Ankopplung des Kristalls an den Kryostaten erlauben es außerdem, die durch einen Spannungsimpuls bewirkte adiabatische Aufheizung der Probe als momentane Temperaturerhöhung unmittelbar zu kontrollieren.

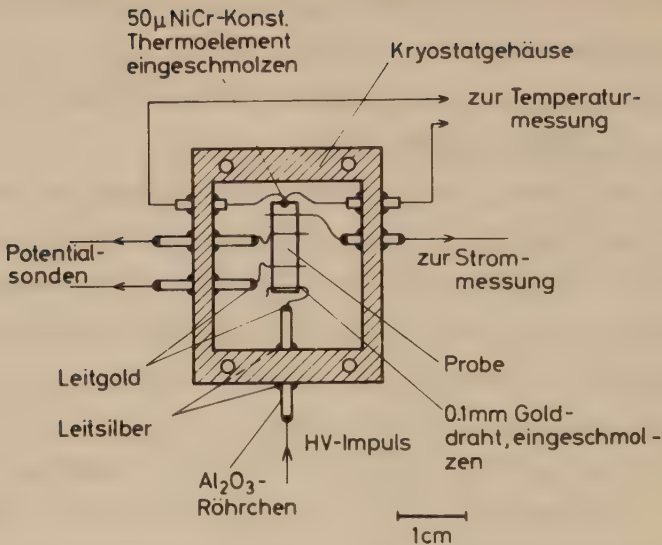


Abb. 1. Freitragende Anbringung der Probe in dem Kryostatengehäuse zur Vermeidung von Überschlügen bei hohen Pulsspannungen.

2.2 Durchführung und Auswertung der Messungen

2.2.1 Bestimmung der Beweglichkeit mit Hilfe des elektroakustischen Effektes

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, tritt ein Knick in der Strom-Spannungscharakteristik der Probe auf, wenn die Geschwindigkeit der Ladungsträger bei einer kritischen Feldstärke E_c die Schallgeschwindigkeit in dem untersuchten Material überschreitet. Das ist in Abbildung 2 rechts durch die ausgezogene Kurve schematisch dargestellt. Die Bedingung für das Einsetzen der Stromsättigung ist gerade erfüllt, wenn

$$v_s = \mu_d E_c \quad (1)$$

gilt [7]. Hierbei ist μ_d die Driftbeweglichkeit der Ladungsträger und v_s die Geschwindigkeit der piezoelektrisch aktiven akustischen Welle parallel zur Richtung des elektrischen Feldes. Bei Selen und Tellur existieren solche Schallwellen in Richtung der c-Achse nicht [16]. Die hier dennoch mögliche elektroakustische Stromsättigung erfolgt nach einem komplizierten Mechanismus [19, 20]. Im Falle des Tellurs ergibt sich für Messungen in Richtung der c-Achse ein mit Halleffektmessungen übereinstimmender Wert für die Ladungsträgerbeweglichkeit, wenn man für v_s die Geschwindigkeit von Scherwellen in Kettenrichtung einsetzt [16]. Für Se-Te-Mischkristalle liegen Messungen solcher Schallgeschwindigkeiten nicht vor. Da die entsprechenden Werte für Selen ($v_s = 1,76 \times 10^5$ cm/s [15]) und Tellur ($v_s = 2,25 \times 10^5$ cm/s [21]) jedoch nicht stark voneinander abweichen, ergibt eine lineare Interpolation für das Mischkristallsystem die gesuchten Geschwindigkeiten mit ausreichender Genauigkeit. Eine Temperaturabhängigkeit der betrachteten Schallgeschwindigkeiten kann für alle nachfolgend behandelten Messungen vernachlässigt werden [15]. Bei den zur Diskussion stehenden Untersuchungen bringt eine bessere Kenntnis der einzelnen Geschwindigkeiten ohnehin keinen Zuwachs an Information. Denn die aus dem elektroakustischen Effekt gewonnenen Beweglichkeitswerte können hier nur mit entsprechenden Ergebnissen aus der magnetischen Widerstandsänderung verglichen werden. Diese sind aber wegen des nicht genau bekannten Streugliedes mit einem größeren Fehler behaftet, als sich durch gewisse Unsicherheiten in der Kenntnis einzelner Schallgeschwindigkeiten ergibt [25].

Die aus der elektroakustischen Stromsättigung folgenden Beweg-

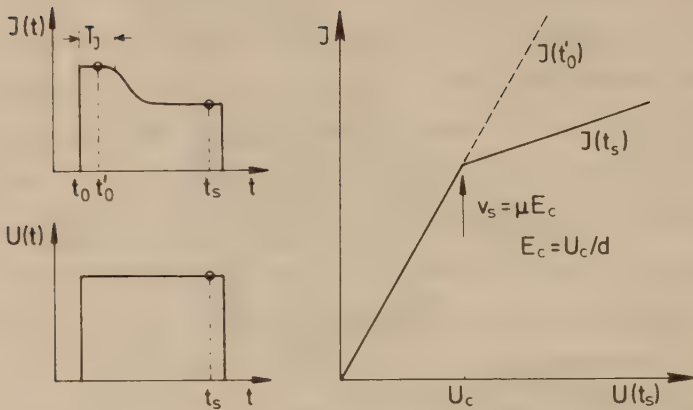


Abb. 2. Prinzipielle Vorgänge bei der elektroakustischen Stromsättigung. Links ist der Zeitverlauf des Stromes für einen rechteckigen Spannungsimpuls mit einer Höhe größer als U_c aufgetragen. Die Stromsättigung stellt sich erst nach einer Inkubationszeit T_I ein. Mißt man die Höhe des Stromimpulses jeweils zur Zeit t'_0 vor Ablauf der Inkubationszeit, so ergibt sich die rechts gestrichelt dargestellte ohmsche Kennlinie. Ein deutliches Abknicken der Kennlinie bei U_c erhält man nur dann, wenn der Strom mindestens jeweils bei t_s gemessen wird.

lichkeitswerte sind Driftbeweglichkeiten, die mit der Citterbeweglichkeit nur dann übereinstimmen, wenn Haftstellen keine Rolle spielen [9,26]. Im folgenden werden die aus v_s und E_c bestimmten Beweglichkeiten mit μ^* bezeichnet.

Bei den allein aus thermischen Gründen stets notwendigen Impulsmessungen der U-I-Kennlinien treten Zeiteffekte bei der Einstellung der elektroakustischen Stromsättigung auf. Im linken Teil der Abbildung 2 ist der Stromverlauf schematisch dargestellt, der sich bei einem rechteckigen Spannungsimpuls mit einer Höhe größer als U_c ergibt. Der Abfall in die Sättigung erfolgt erst

nach einer Inkubationszeit T_I [7], die bei den untersuchten Tellurproben bei einigen μs liegt. Registriert man den Strom unmittelbar nach dem Pulsanstieg, so erhält man auch für Spannungen größer als U_c den im rechten Teil der Abbildung 2 gestrichelt gezeichneten ohmschen Verlauf der U-I-Kennlinie.

2.2.2 Aufnahme und Differentiation der Strom-Spannungskennlinien

Alle Messungen von U-I-Kurven wurden zur Vermeidung einer Erwärmung der Proben mit Einzelimpulsen von 0,5 bis etwa 10 μs Dauer durchgeführt. Die minimale Pulsbreite ist dabei durch die Inkubationszeit gegeben. Die Pause zwischen zwei Impulsen betrug bis zu 10 s. Besonders bei Se-Te-Mischkristallen werden bei relativ hohen Leitfähigkeiten und dennoch kleinen Beweglichkeiten [23] Pulsleistungen von einigen kW erforderlich. Die Leistungsdichte in den Proben erreicht dabei mehrere 10^5 W/cm^3 . Die adiabatische Aufheizung während eines Pulses ergab sich dennoch nur zu maximal 1 Grad. Abschätzungen mit Hilfe der umgesetzten Energie, des Gewichts der Probe und ihrer Wärmekapazität [27] bestätigten diesen gemessenen Wert.

Die gesuchte U-I-Charakteristik ergab sich, indem die Höhe des Stromimpulses an einer bestimmten Stelle über der Höhe des Spannungsimpulses an den Potentialsonden aufgetragen wurde. Dabei wuchs die Höhe des Spannungsimpulses des Generators von Null beginnend bis über U_c hinaus langsam an.

Echte Sondenmessungen sind bei schnell veränderlichen Spannungen nicht möglich, da wenigstens zur Umladung von Kapazitäten der angeschlossenen Verstärker stets ein Sondenstrom nötig ist. Bei

den untersuchten Proben und der verwendeten Apparatur betrug dieser Strom jedoch nur einige Prozent des Kontaktstromes. Da sich außerdem die Ergebnisse bei Messungen mit und ohne Sonden nur geringfügig unterschieden, können Kontakteffekte als Ursachen der beobachteten Erscheinungen ausgeschlossen werden.

Für die Interpretation der Strom-Spannungskennlinien wird auch die erste Ableitung dieser Kurven benötigt. Wegen der Messung dieser Kennlinien mit Einzelimpulsen ist eine direkte und präzise Bestimmung der Ableitung mit Hilfe von Modulationsverfahren nicht durchführbar. Es bleibt daher nur die Möglichkeit, die gesuchten Werte mit numerischen Methoden nachträglich aus den registrierten U-I-Kurven zu ermitteln. Dabei werden diese Kurven stückweise nach kleinsten Fehlerquadraten durch geeignete Polynome angenähert, deren erste Ableitung sich dann leicht berechnen läßt. Durch entsprechende Wahl der Länge der angepaßten Kurvenstücke und des Polynomgrades ergibt sich ein Kompromiß zwischen der Streuung der Ergebnisse und der Güte der Anpassung.

2.3 Beschreibung der Apparatur

Das Blockdiagramm der Apparatur ist in Abbildung 3 dargestellt. Der Pulsgenerator erzeugt Pulse mit einer Breite zwischen 0,5 und 100 μ s und einer Höhe bis zu 5 kV bei einem maximalen Strom von etwa 8 A. Bei diesem Generator wird die Spannung einer variablen Hochspannungsquelle über eine als Schalter wirkende Mikrowellenröhre hoher Pulsbelastbarkeit (Y1 1112, Fa. Valvo) kurzzeitig an die Probe angelegt. Den Hochspannungsimpuls des Generators löst ein Steuerbefehl des Taktgebers aus. Während des Im-

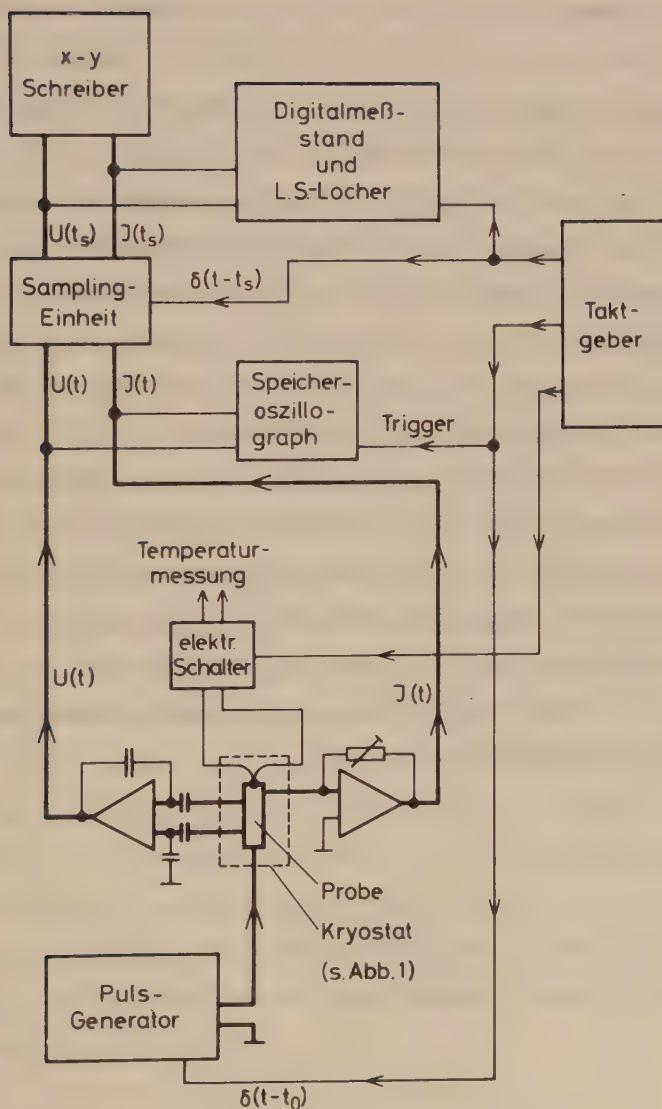


Abb. 3. Blockschaltbild der Meßapparatur.

pulses trennt ein spezieller Schalter das Temperaturmeßgerät von dem Thermoelement an der Probe, um im Falle eines Überschlags an der Probe eine Zerstörung dieses Instruments zu vermeiden. Die Sondenspannung gelangt über einen schnellen Differenzverstärker mit kapazitivem Spannungsteiler zur Sampling-Einheit. Der Probenstrom wird in einem weiteren Operationsverstärker mit der üblichen Schaltung in eine entsprechende Spannung umgesetzt, die im zweiten Kanal des Samplingsystems weiterverarbeitet wird. Diese Samplingeinheit liefert am Ausgang für jeden Kanal eine Gleichspannung, die ebenso groß ist, wie der Augenblickswert der entsprechenden Eingangsspannungen zum Zeitpunkt t_0 , wo der Taktgeber einen Steuerimpuls $\delta(t - t_0)$ abgibt. Diese Ausgangsspannungen werden auf einem X-Y-Schreiber dargestellt und gleichzeitig zur weiteren numerischen Verarbeitung auf Lochstreifen registriert. Bei langsamer Steigerung der Höhe des Spannungsimpulses erscheint die Strom-Spannungskennlinie somit auf dem Schreiber als Polygonzug, wobei jeder Eckpunkt durch einen Impuls erzeugt wird und einem U-I-Wertepaar entspricht.

3. Meßergebnisse

3.1 Tellur und tellurreiche Mischkristalle

Ergebnisse von Leitfähigkeits- und Beweglichkeitsmessungen an einem Tellurkristall sind in Abbildung 4 dargestellt. Die Strom-Spannungskurven im rechten Teil der Abbildung haben bei kleinen Spannungen zunächst einen streng ohmschen Verlauf, um dann bei einer kritischen Spannung U_c den für die elektroakustische Stromsättigung typischen Knick zu zeigen. Die aus solchen Kennlinien gewonnenen Beweglichkeiten μ^* sind links logarithmisch über $10^3/T$ aufgetragen, darüber zum Vergleich die Leitfähigkeit σ . Die Parallelität beider Kurven im Bereich der Störleitung des Tellurs gibt die aus Halleffektmessungen bekannte temperaturunabhängige Löcherkonzentration gut wieder [21]. Wie aus Abbildung 5 hervorgeht, bleibt diese Parallelität auch bei einem Se-Te-Mischkristall mit 10% Se-Gehalt zumindest bei den höheren Temperaturen im wesentlichen erhalten. Erhöht man jedoch den Se-Gehalt, wie in Abbildung 6 dargestellt, auf 25%, so sieht man an der Überschneidung beider Kurven, daß es jetzt nicht mehr möglich ist, den Verlauf der Leitfähigkeit durch die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit zu beschreiben. Diese Tatsache ist insofern bemerkenswert, als sich aus Thermokraftmessungen [23] für alle Se-Te-Mischkristalle eine temperaturunabhängige Ladungsträgerkonzentration ergibt.

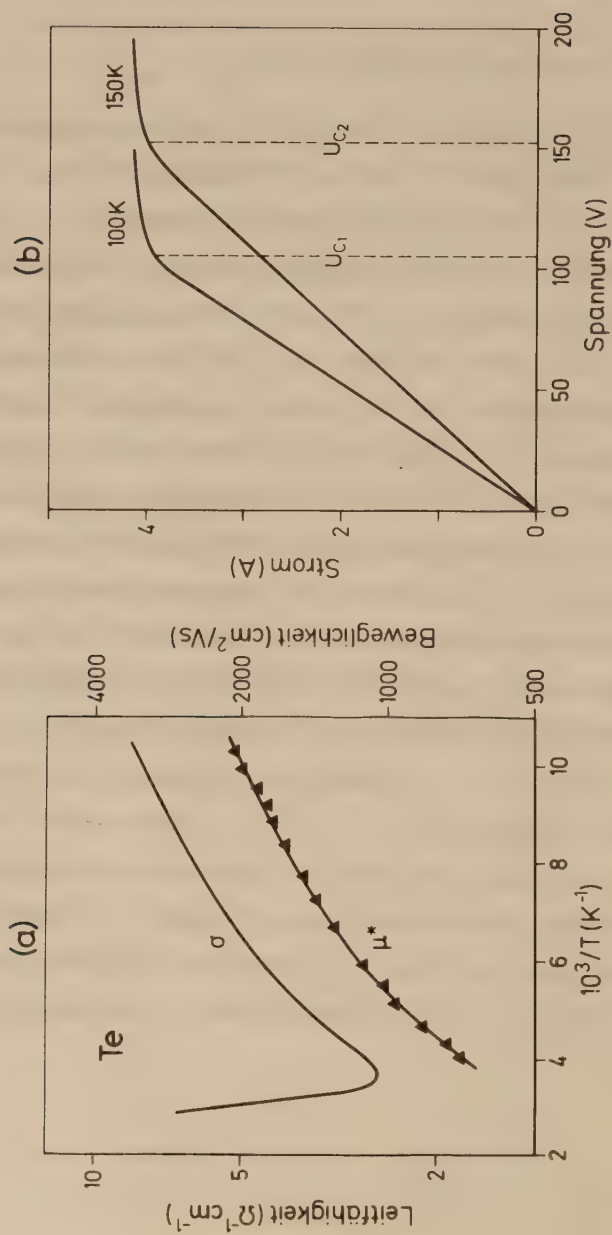


Abb. 4. (a) Leitfähigkeit und Beweglichkeit μ^* aus Messungen des elektroakustischen Effektes für Tellur.

(b) I - V -Kennlinien, aus denen die kritischen Spannungen U_C zur Bestimmung von μ^* entnommen wurden.

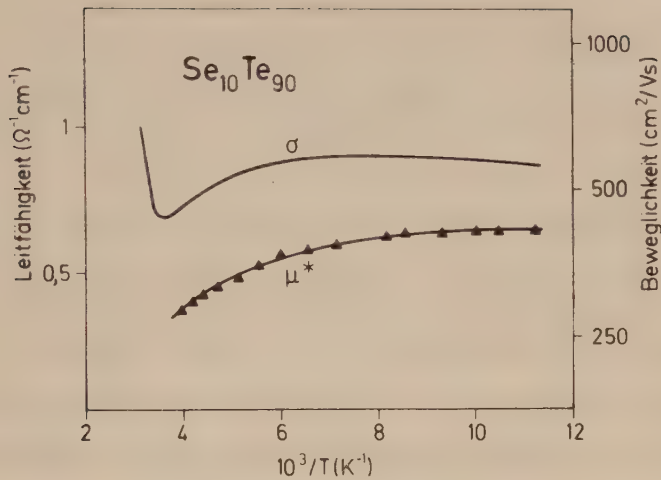


Abb. 5. Leitfähigkeit und Beweglichkeit für einen Se-Te-Mischkristall mit 10% Se-Gehalt.

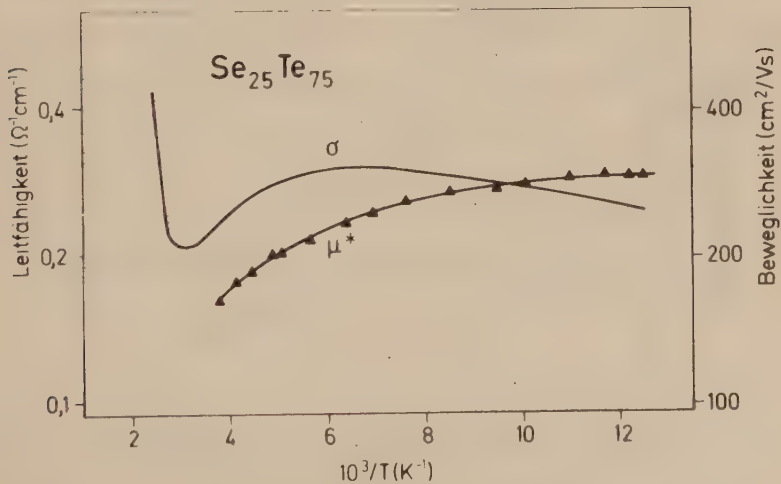


Abb. 6. Leitfähigkeit und Beweglichkeit eines Mischkristalls mit 25% Se-Gehalt.

3.2 Mischkristall mit 40% Se-Gehalt

Waren die Diskrepanzen zwischen der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit und der Beweglichkeit μ^* bei tellurreichen Mischkristallen noch verhältnismäßig gering, so treten sie bei höherem Se-Gehalt der Mischkristalle sehr stark in den Vordergrund. Als Beispiel hierfür soll im folgenden eine Probe mit 40% Se-Gehalt näher untersucht werden. Für diesen Kristall sind die bei kleinen Feldern gemessene Leitfähigkeit σ und die Beweglichkeit μ^* in Abbildung 7 in gleicher Weise wie vorher aufgetragen. Die Leitfähigkeit steigt jetzt in einem weiten Temperaturbereich aktiviert an. Man erkennt zunächst bei den höheren Temperaturen keinen Zusammenhang mehr zwischen dem Verlauf von σ und μ^* .

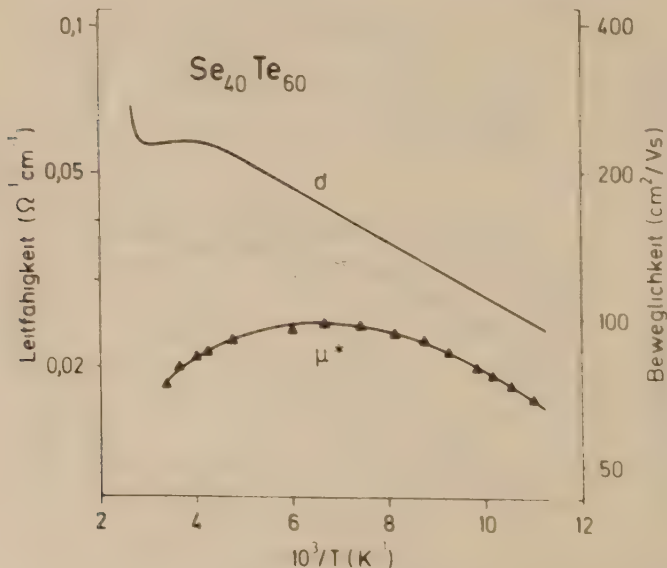


Abb. 7. Leitfähigkeit und Beweglichkeit der Probe Se₄₀Te₆₀.

Wie darüber hinaus aus einem Vergleich mit anderen Proben hervorgeht, ist aber auch die sich scheinbar andeutende Beziehung bei der Kurven bei tiefen Temperaturen hier nur rein zufällig. Wie bereits erwähnt, ist die Ladungsträgerkonzentration auch bei diesem Mischkristall temperaturunabhängig.

Ein wesentliches neues Merkmal in dem Verhalten der eben betrachteten Probe $\text{Se}_{40}\text{Te}_{60}$ gegenüber den tellurreichen Kristallen besteht in der Form der Strom-Spannungskennlinie. In Abbildung 8 ist im oberen Teil eine solche Kennlinie dargestellt. Sie besitzt, im Gegensatz zu Tellur (Abb. 4), in dem mit 1 bezeichneten Feldstärkenbereich einen überohmschen Anstieg. Da dieser Effekt nur klein ist, ist es zweckmäßig, für eine genauere Analyse der Kennlinie ihre erste Ableitung heranzuziehen. Diese ist im unteren Teil der Abbildung 8 eingezeichnet. Es ergibt sich ein zunächst linearer Anstieg, der im Bereich 2 in einen nahezu horizontalen Verlauf einmündet, bis schließlich bei Feldstärken des Bereichs 3 die elektroakustische Stromsättigung erfolgt. Ein lineares Ansteigen der ersten Ableitung bedeutet, daß die Stromdichte j selbst quadratisch mit der Feldstärke E anwächst. Die Abhängigkeit der Stromdichte j von der elektrischen Feldstärke läßt sich also in dem mit 1 bezeichneten Bereich durch

$$j = \sigma E + BE^2 \quad (2)$$

darstellen. Dabei ist σ die bei kleinen elektrischen Feldern gemessene Leitfähigkeit, die gleich dem Achsenabschnitt der Ableitungskurve bei der Feldstärke Null ist. Die Größe B ist die Steilheit der Ableitungskurve bei den Feldstärken des Bereichs 1.

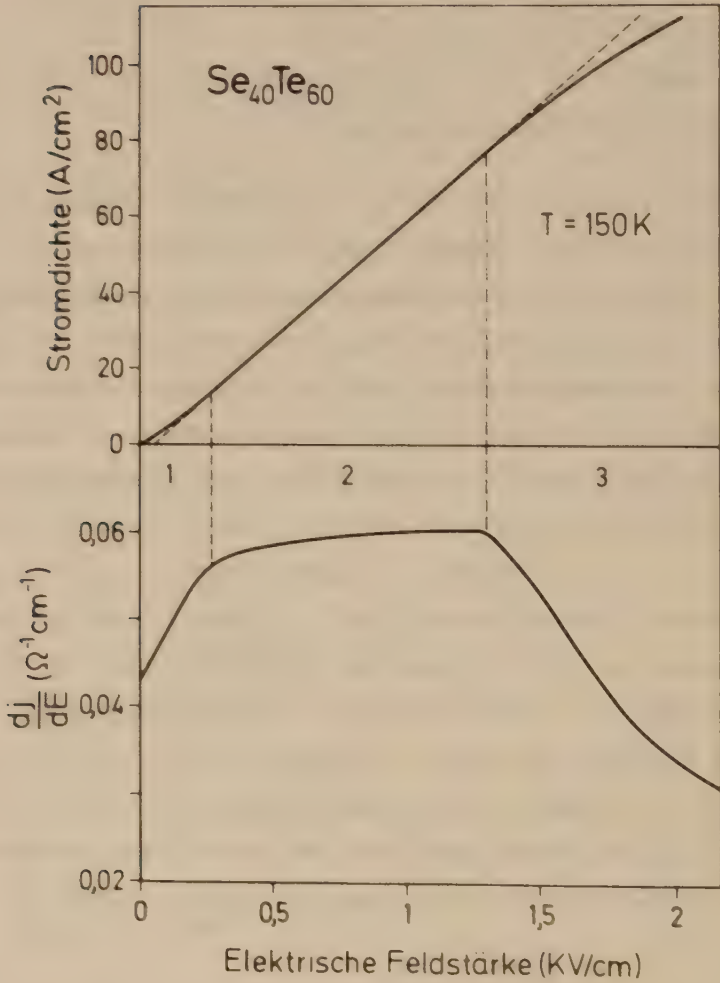


Abb. 8. Strom-Spannungskennlinie für die Probe $\text{Se}_{40}\text{Te}_{60}$ und erste Ableitung dieser Kennlinie nach der Spannung mit drei charakteristischen Bereichen.

Die durch (2) beschriebene Spannungsabhängigkeit deutet auf Ladungsträgerinjektion [28] hin, wobei die Stärke der Injektion bei gegebenem E durch den Wert von B bestimmt wird. Der annähernd horizontale Verlauf der Ableitung im Bereich 2 der Abbildung 8 zeigt, daß sich an den quadratischen Anstieg der Kennlinie ein Verlauf mit deutlich schwächerer Spannungsabhängigkeit anschließt. Ein solches Verhalten der Strom-Spannungscharakteristik bei hohen Feldern wurde auch an einem CdS-Kristall gefunden, bei dem durch

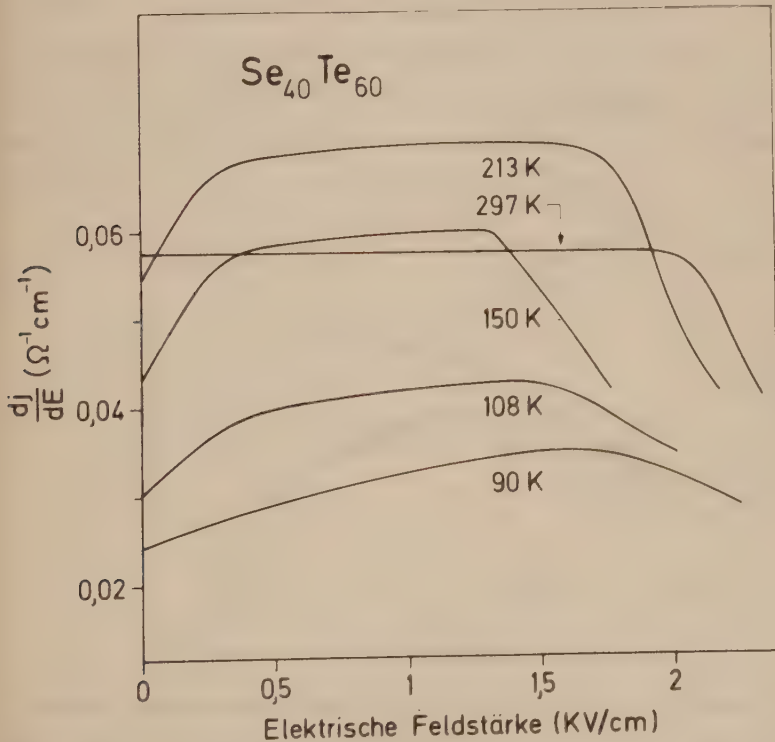


Abb. 9. Probe $\text{Se}_{40}\text{Te}_{60}$. Erste Ableitungen von Strom-Spannungskennlinien für verschiedene Temperaturen.

inhomogene Belichtung ein kleines Gebiet mit geringerer Leitfähigkeit künstlich erzeugt wurde [29].

Das Maximum $\sigma_{\max}$ der Ableitungskurve ist der größte Wert der differentiellen Leitfähigkeit, der bei fester Temperatur in Abhängigkeit von der Spannung auftritt. Die beiden charakteristischen Größen σ und $\sigma_{\max}$ sollen nun näher betrachtet werden. Dazu sind in Abbildung 9 die Ableitungen von einigen Strom-Spannungskurven der Probe $\text{Se}_{40}\text{Te}_{60}$ für verschiedene Temperaturen dargestellt. Wie man aus den Achsenabschnitten der Ableitungskurven entnehmen kann,

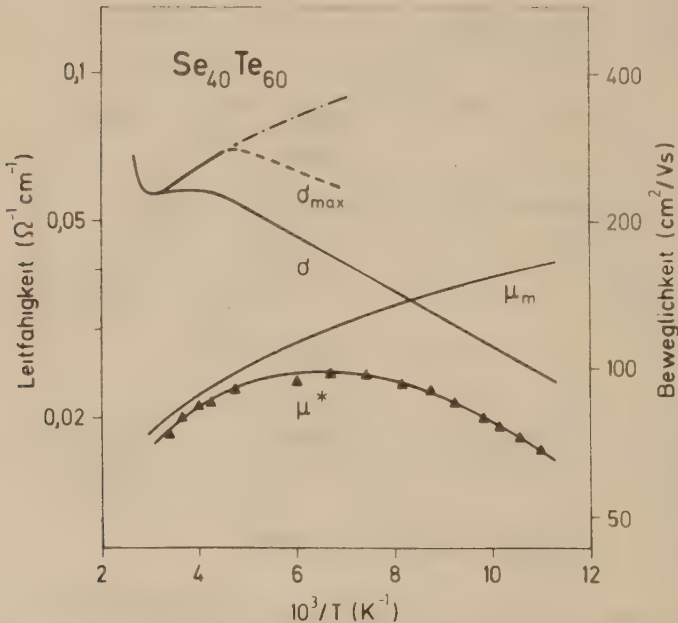


Abb. 10. Probe $\text{Se}_{40}\text{Te}_{60}$. Vergleich von auf verschiedene Weisen bestimmten Leitfähigkeiten und Beweglichkeiten. Die Kurven σ und μ^* sind aus Abbildung 7 übernommen. Die Werte $\sigma_{\max}$ sind die Maxima der Kurven aus Abbildung 9. Die Beweglichkeiten μ_m entstammen Messungen der magnetischen Widerstandsänderung [25].

fällt σ mit der Temperatur stetig ab. Die $\sigma_{\max}$ -Werte jedoch steigen mit fallender Temperatur zunächst an, bevor sie nach Durchlaufen eines Maximums wieder abfallen. Das kommt deutlich durch die Überschneidung der Kurven bei hohen Temperaturen zum Ausdruck. Die aus den ersten Ableitungen entnommenen Werte σ und $\sigma_{\max}$ sind in Abbildung 10 über der reziproken Temperatur aufgetragen. Es ist auffallend, daß die Kurve $\sigma_{\max}$ bei Temperaturen über 200 K, wie die strichpunktierte Extrapolation verdeutlicht, parallel verläuft zur Beweglichkeit μ_m , die aus Messungen der magnetischen Widerstandsänderung [25] gewonnen wurde. Pernerweise stimmen gerade bei diesen Temperaturen auch die Beweglichkeiten μ^* aus dem elektroakustischen Effekt mit μ_m recht gut überein. Die bei stärkeren elektrischen Feldern gemessenen Leitfähigkeiten $\sigma_{\max}$ stehen hier also zumindest bei den betrach-

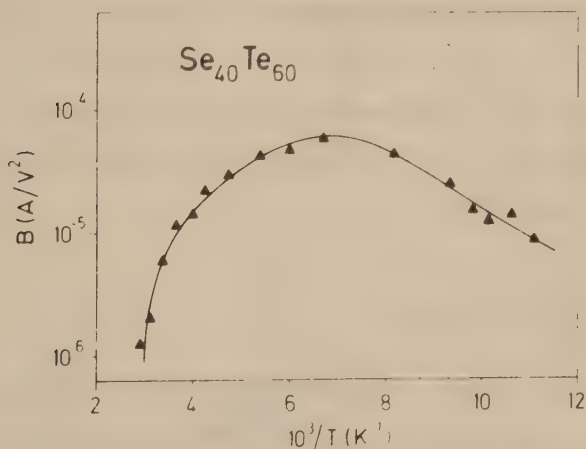


Abb. 11. Anstiegs-Steilheit B der ersten Ableitungen der U-I-Kennlinien aus Abbildung 2 in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur für die Probe $Se_{40}Te_{60}$.

teten höheren Temperaturen nicht mehr im Widerspruch zu Beweglichkeit μ^* und Ladungsträgerkonzentration. Bei diesen Temperaturen sind auch die Ableitungskurven in Abbildung 9 dadurch ausgezeichnet, daß sie einen horizontalen Verlauf aufweisen, bevor die Stromsättigung einsetzt. Bei den tieferen Temperaturen werden dagegen die $\sigma_{\max}$ -Werte zusätzlich dadurch beeinflusst, bei welcher Spannung die Stromsättigung gerade erfolgt. Die auf diese Weise offenbar verfälschten Leitfähigkeiten $\sigma_{\max}$ sind in Abbildung 10 gestrichelt eingezeichnet.

Weitere Informationen über die Abhängigkeit des Stromes von der Spannung erhält man aus der Steigung B des annähernd linearen Anstiegs der ersten Ableitung. Dieses B aus Kennlinien der Probe $\text{Se}_{40}\text{Te}_{60}$ ist in Abbildung 11 logarithmisch über $10^3/T$ dargestellt. Wie man qualitativ auch aus Abbildung 9 ersieht, wird die Steilheit mit wachsender Temperatur zunächst größer, geht dann aber bei weiterer Temperaturerhöhung auf Null zurück. Der Anstieg bei tiefen Temperaturen erstreckt sich in dem untersuchten Temperaturbereich über etwa eine Größenordnung. Dieser Anstieg ist möglicherweise aktiviert, die Lage der Meßpunkte gibt hierüber jedoch keine klare Auskunft.

3.3 Verformter Tellurkristall

Der Tellurkristall, dessen σ und μ^* in Abbildung 4 dargestellt sind, wurde durch Quetschen in einem Schraubstock senkrecht zur Kettenrichtung stark verformt. Die Längenänderung senkrecht zur c-Achse betrug dabei nahezu 100%. Die dadurch bedingte Änderung

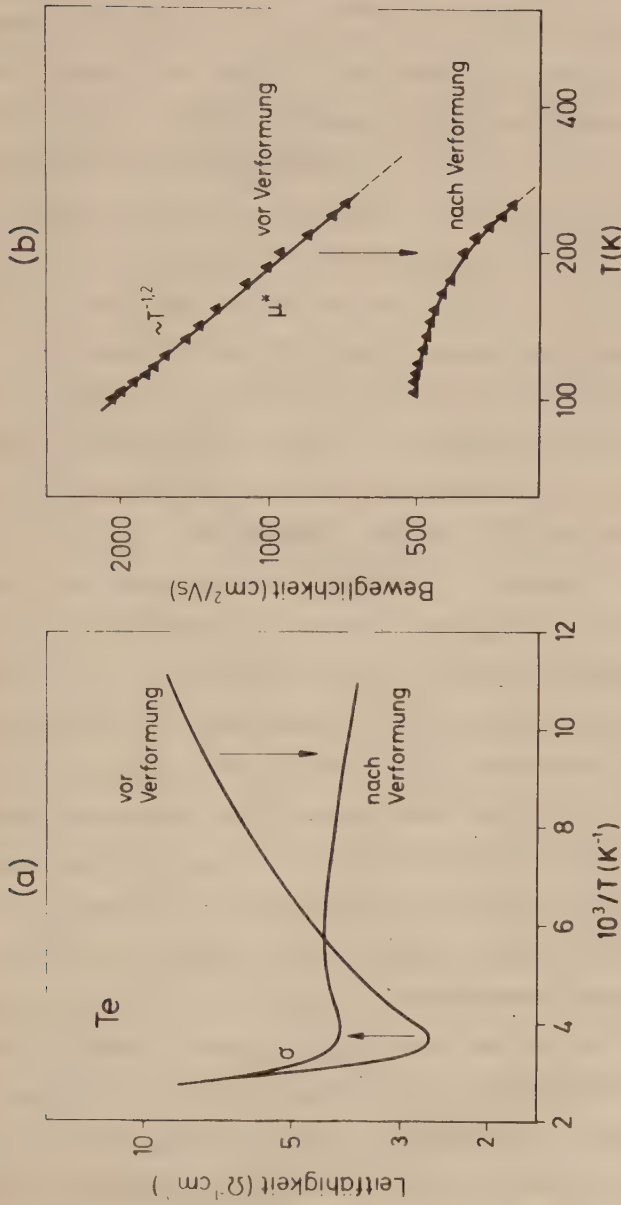


Abb. 12. Einfluß einer Verformung auf die Eigenschaften eines Tellurkristalls.
 (a) Leitfähigkeit vor und nach der Verformung.
 (b) Verformungseinfluß auf die Beweglichkeit.
 Die Werte vor der Verformung sind aus Abbildung 4 übernommen.

seiner Eigenschaften soll im folgenden betrachtet werden. In Abbildung 12(a) ist der Verformungseinfluß auf die bei kleinen Feldern gemessene Leitfähigkeit σ dargestellt. Die Leitfähigkeitskurve vor der Verformung ist dabei mit der aus Abbildung 4 identisch. Der Absolutwert der Leitfähigkeit vergrößert sich bei Temperaturen kurz vor Einsetzen der Eigenleitung deutlich durch die Verformung. In ihrem Verlauf zu tiefen Temperaturen hin zeigt die Leitfähigkeit nach der Verformung zunächst eine gewisse Tendenz, der ursprünglichen Kurve zu folgen, fällt dann aber nach der Überschneidung mit der alten Kurve schwach aktiviert stetig ab. Dieser Temperaturverlauf hat große Ähnlichkeit mit der schon bei den tellurreichen Mischkristallen (Abb. 5 und 6) besprochenen Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit. Wie aus Abbildung 12(b) hervorgeht, wird die Ladungsträgerbeweglichkeit durch die Verformung beträchtlich abgesenkt. Gleichzeitig ändert sich aber auch der Temperaturverlauf von μ^* grundlegend. Die durch die Verformung hervorgerufene Verminderung der Beweglichkeit μ^* ist bei tiefen Temperaturen deutlich stärker ausgeprägt als bei hohen. Dadurch wird der Kurvenverlauf von μ^* insgesamt flacher. Darüber hinaus ist die direkte Beziehung zwischen der Temperaturabhängigkeit von Leitfähigkeit und Beweglichkeit μ^* nach der Verformung nicht mehr vorhanden. Während μ^* auch nach der Verformung mit sinkender Temperatur noch ansteigt, fällt σ hier bereits stetig ab. Bei den tieferen Temperaturen zeigt sich auch bei den Strom-Spannungskurven der von der Probe $\text{Se}_{40}\text{Te}_{60}$ (Abb. 8 und 9) her bekannte überohmsche Anstieg, wie man aus Abbildung 13 ersieht. Dort sind die ersten Ableitungen von Strom-Spannungskurven des Tellurkristalls vor und nach einer Verformung gegenübergestellt.

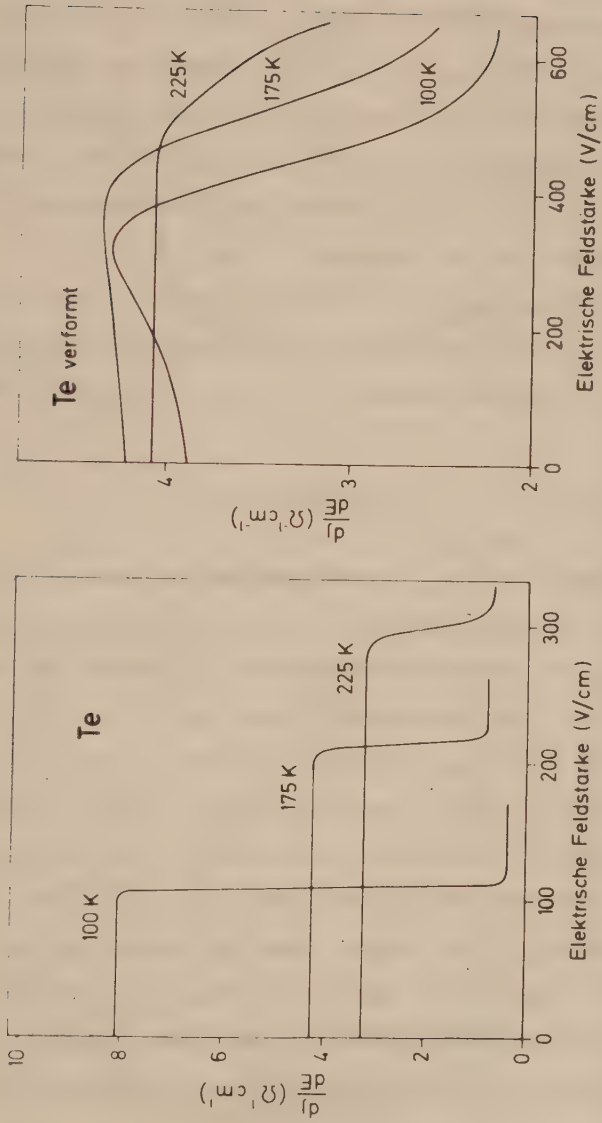


Abb. 13. Erste Ableitungen von Strom-Spannungskennlinien für einen Tellurkristall vor und nach einer Verformung.

Während nach der Verformung nur die U-I-Kennlinie bei der höchsten angegebenen Temperatur einen ohmschen Verlauf zeigt, ist das bei dem unverformten Kristall, wie bereits erwähnt (Abb. 4), bei allen Temperaturen der Fall. Außerdem ersieht man noch deutlich aus den Kurven in Abbildung 13, daß die Schärfe des Knicks durch die Verformung beträchtlich abgenommen hat. Die unterschiedliche Lage der Ableitungskurven zueinander vor und nach der Verformung weist nochmals auf den starken Einfluß der Verformung auf die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit σ hin.

Allein durch Deformierung eines Tellurkristalls ist es also möglich, die Eigenschaften zu erzeugen, in denen sich Se-Te-Mischkristalle ohne Verformung gerade vom reinen Tellur unterscheiden.

3.4 Verformter Mischkristall mit 40% Se-Gehalt

Auch bei der Probe $\text{Se}_{40}\text{Te}_{60}$ beeinflusst eine Verformung durch Aufheizen auf etwa 500 K und anschließendes Abschrecken in flüssigem Stickstoff die vorstehend betrachteten Eigenschaften des Kristalls erheblich. Eine Gegenüberstellung der Leitfähigkeiten σ und $\sigma_{\max}$, sowie der Beweglichkeit μ^* jeweils vor und nach der Verformung zeigt Abbildung 14. Man sieht zunächst, daß die Leitfähigkeit insgesamt zugenommen hat, während die Beweglichkeit abgesunken ist. Diese Absenkung ist jedoch bei tiefen Temperaturen weniger ausgeprägt als bei hohen. Eine Überschneidung der μ^* -Kurven bei tiefen Temperaturen deutet sich an. Die gestrichelte Gerade entspricht dem Temperaturverlauf der Beweglichkeit, wie er sich aus Messungen der magnetischen Widerstandsänderung [25] ergibt.

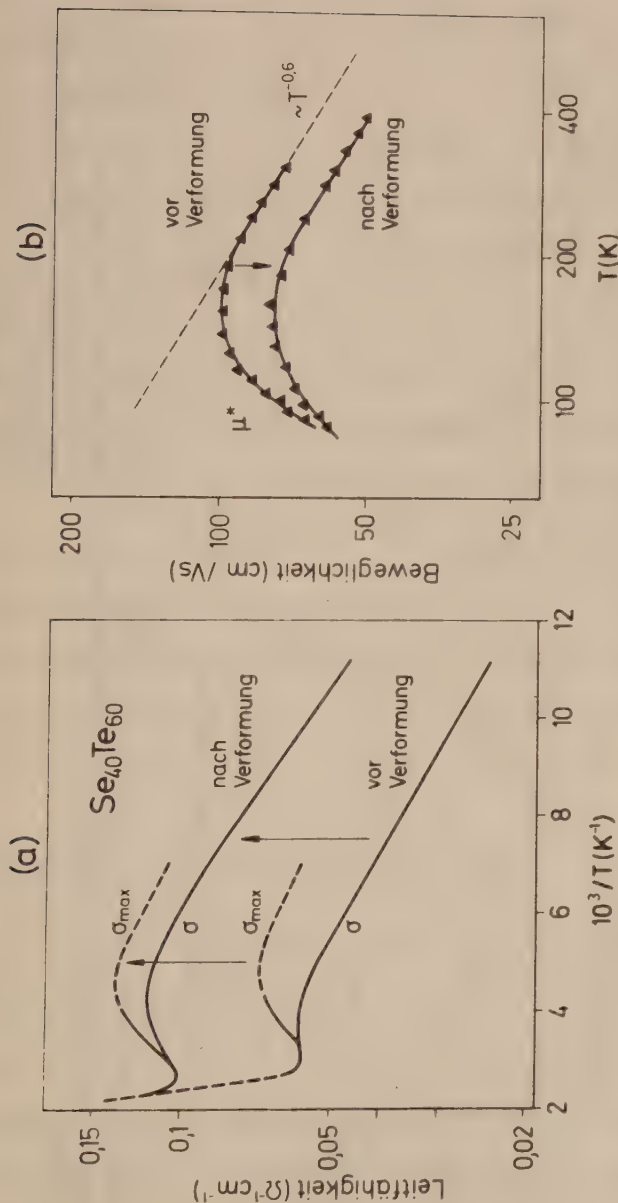


Abb. 14. Einfluß einer Verformung auf die Eigenschaften der Probe $\text{Se}_{40}\text{Te}_{60}$.
 (a) Verformungsabhängigkeit der Leitfähigkeit.
 (b) Einfluß einer Verformung auf die Beweglichkeit.
 Die gestrichelten Geraden entsprechen der Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit, die sich aus Messungen der magnetischen Widerstandsänderung [25] ergibt. Die Werte vor der Verformung entstammen der Abbildung 10.

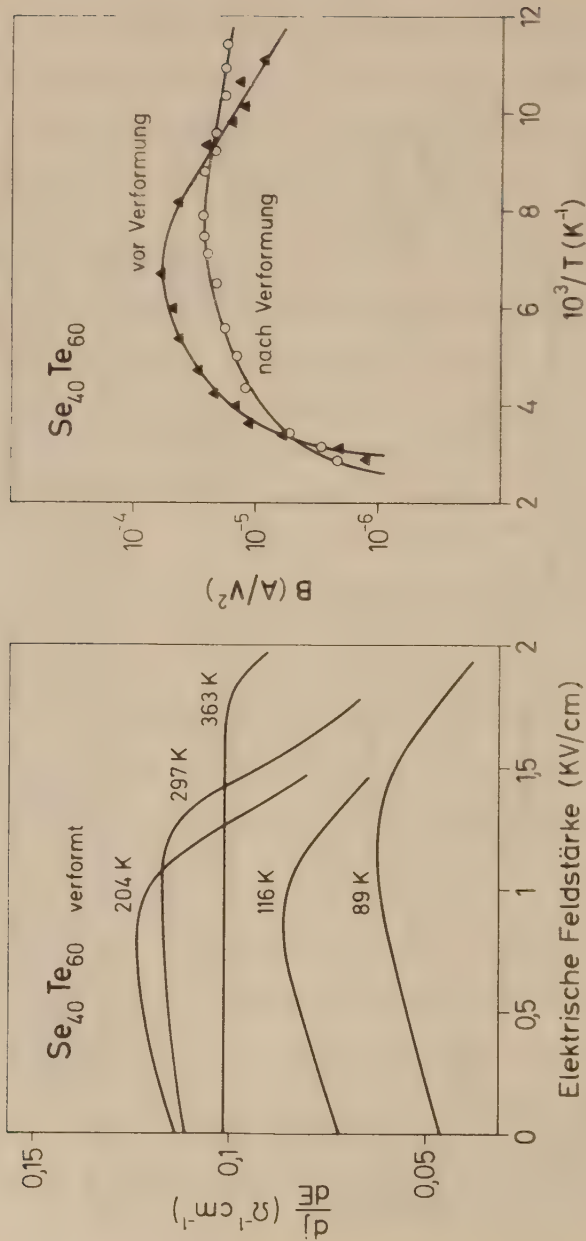


Abb. 15. Verformte Probe $\text{Se}_{40}\text{Te}_{60}$. Erste Ableitungen der Strom-Spannungskennlinien analog Abbildung 9.

Abb. 16. Probe $\text{Se}_{40}\text{Te}_{60}$. Verformungseinfluß auf die Anstiegs-Steilheit B der ersten Ableitung. Die Kurve vor der Verformung ist aus Abbildung 11 übernommen.

Die Aktivierungsenergie von σ bei tiefen Temperaturen hat sich leicht vergrößert, was in viel stärkerem Ausmaß auch bei Verformungsexperimenten an trigonalem Selen [3] gefunden wird. Bei höheren Temperaturen jedoch zeigt σ nach der Verformung ein Verhalten, das dem von $\sigma_{\max}$ der unverformten Probe nahekommt. Entsprechend gering ist somit auch der Unterschied zwischen $\sigma_{\max}$ und σ des verformten Kristalls. Der etwas schwächere Einfluß des elektrischen Feldes auf die Leitfähigkeit nach der Verformung geht auch aus den Kurven in Abbildung 15 hervor, wo in gleicher Weise wie in Abbildung 9 die erste Ableitung von Strom-Spannungskennlinien dargestellt ist. Einen Vergleich der Anstiegs-Steilheiten B der Ableitungen vor und nach der Verformung bringt Abbildung 16. Der Vorfaktor B des quadratischen Gliedes in der Strom-Spannungscharakteristik ist nach der Verformung nahezu im gesamten Temperaturbereich geringer als vorher. Ebenso ist die Temperaturabhängigkeit bei den tieferen Temperaturen merklich schwächer geworden, so daß es hier zu einer Überschneidung beider Kurven kommt.

3.5 Mischkristalle mit höherem Se-Gehalt

Dem Ziel, die hier interessierenden Eigenschaften des Selens einfach dadurch zu verstehen, daß man ausgehend vom Tellur die Mischkristallreihe mit steigendem Se-Gehalt verfolgt, stehen ab etwa 50% Se-Gehalt sehr große Schwierigkeiten entgegen.

Abbildung 17 bringt in einer normierten Darstellung einen Vergleich von Kennlinien verschiedener Proben aus der Se-Te-Mischkristallreihe. Mit steigendem Se-Gehalt verliert der Knick in

den Strom-Spannungskennlinien zunehmend an Schärfe und entartet schließlich bei der Probe $\text{Se}_{50}\text{Te}_{50}$ zu einem ausgedehnten Bogen. In dieser Reihe zeigt der stark verformte Tellurkristall noch einen erstaunlich gut definierten Knick. Man kann daraus schließen, daß die weichen Bögen bei den Kurven der Kristalle mit höherem Se-Gehalt nicht so sehr durch Gitterfehler verursacht werden, als vielmehr durch weiter ausgedehnte Inhomogenitäten. Mikrosondenuntersuchungen an Se-Te-Mischkristallen [30] ergeben Bereiche mit abweichendem Mischungsverhältnis bis zu einer Größe von etwa 0,15 mm. Diese Inhomogenitäten treten in besonderem Maße bei Proben mit einem Se-Gehalt über 60% auf. Mit zunehmendem Se-Gehalt der Mischkristalle wird auch der überohmsche Charakter der U-I-Kennlinien immer stärker. Dies führt zusammen mit dem gleichzei-

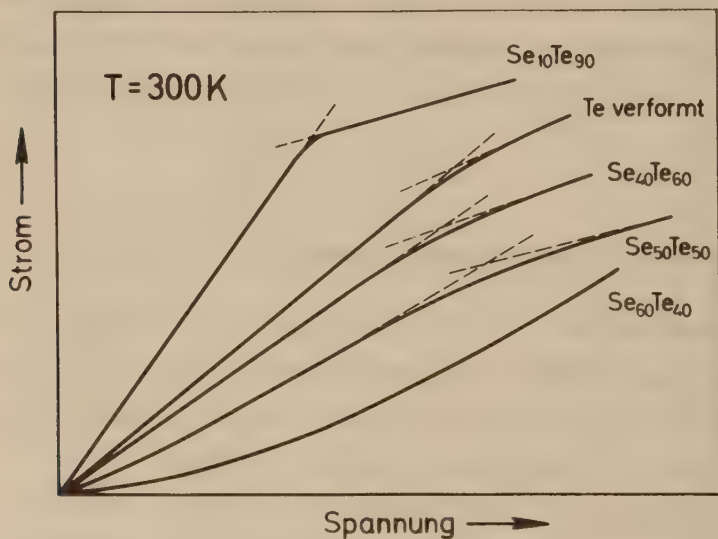


Abb. 17. Vergleich von Strom-Spannungskennlinien in normierter Darstellung für verschiedene Proben.

tig immer schlechter werdenden Sättigungsverhalten bei hohen Se-Konzentrationen der Mischkristalle zu Kurvenformen, die Bestimmungen von μ^* nicht mehr ermöglichen.

3.6 Selen-Dampfkristalle

An Se-Dampfkristallen läßt sich zumindest bei einer Belichtung der Probe die elektroakustische Stromsättigung gut beobachten. Die Inkubationszeiten liegen hier noch deutlich unter den Werten für das Tellur, was wegen der bei Selen größeren piezoelektrischen Kopplungskonstanten [6,21,31] auch zu erwarten ist. Die kleinen Inkubationszeiten ermöglichen kurze Pulsbreiten bei der Messung, so daß sich die Effekte einer Feldtilgung der Photoleitung [32] kaum bemerkbar machen. Somit lassen sich an Se-Dampfkristallen unter starker Belichtung bei nur geringer Verfälschung der Kennlinienform Werte für μ^* und $\sigma_{\max}$ mit ausreichender Genauigkeit messen.

3.6.1 Starke Belichtung

Die an einem Se-Dampfkristall unter starker Belichtung (10 mW/cm^2) gemessenen Beweglichkeiten zeigt Abbildung 18(a). Bei den höheren Temperaturen nähert sich der Verlauf einem Potenzgesetz mit dem Exponenten $-1,1$, der auch bei Messungen der magnetischen Widerstandsänderung an Selen [5] gefunden wird. Der Absolutwert der Beweglichkeit bei Zimmertemperatur liegt jedoch mit $17 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ etwas niedriger als der Wert von etwa $30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ aus der magnetischen Widerstandsänderung [5]. MORT [15] gibt, ebenfalls aus Messungen der elektroakustischen Stromsättigung, für μ^* bei

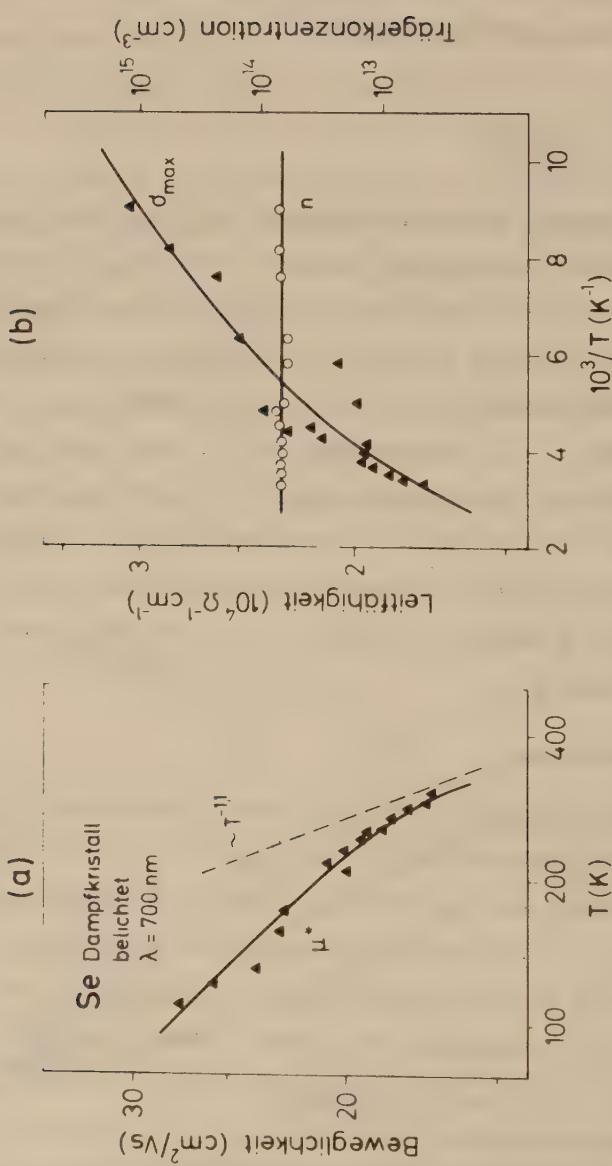


Abb. 18. Trigonalesselen. Beweglichkeit μ^* (a), Leitfähigkeit σ_{max} und Ladungsträgerkonzentration n (b) für einen Se-Dampfkristall bei starker Belichtung. Die Ladungsträgerkonzentration wurde aus μ^* und σ_{max} berechnet.

Zimmertemperatur einen Wert von etwa $20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ an. Die aus den Strom-Spannungskennlinien bei hohen elektrischen Feldern entnommenen Leitfähigkeitswerte σ_{max} sind in Abbildung 18(b) dargestellt. Es ergibt sich eine Leitfähigkeit, die mit sinkender Temperatur in dem gleichen Maße zunimmt wie die Beweglichkeit. Eine solche Leitfähigkeit wird an Selen mit kleinen elektrischen Feldern nicht gefunden. Die Leitfähigkeiten σ_{max} führen zusammen mit den Beweglichkeiten μ^* aus Abbildung 18(a) zu der in Abbildung 18(b) dargestellten temperaturunabhängigen Ladungsträgerkonzentration von etwa $10^{14}/\text{cm}^3$. Dieser Wert und die Tatsache der Temperaturunabhängigkeit stimmen recht gut mit Ergebnissen von Thermokraftmessungen [1,33] überein. Der Temperaturverlauf der Leitfähigkeit σ_{max} kann also vollkommen durch die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit μ^* beschrieben werden.

3.6.2 Belichtungsabhängigkeit

Der Einfluß der Beleuchtungsstärke auf die Form der U-I-Kennlinien ist in Abbildung 19 dargestellt. Die obere Kurve wurde bei einer Energiedichte der Beleuchtung von etwa $10 \text{ mW}/\text{cm}^2$ und einer Wellenlänge von 700 nm gemessen. Eine Verringerung der Beleuchtungsstärke um etwa eine Größenordnung führt zu der darunterliegenden Kurve, deren Gestalt sich noch nicht wesentlich von der ersten Kurve unterscheidet. Bei weiter abnehmender Beleuchtung wird der Knick jedoch zunehmend undeutlicher, bis er schließlich bei fehlender Belichtung nahezu ganz verschwindet. Die gestrichelten Kurven in der Abbildung deuten an, wie die Unsicherheit in der Bestimmung von μ^* mit abnehmender Belichtung

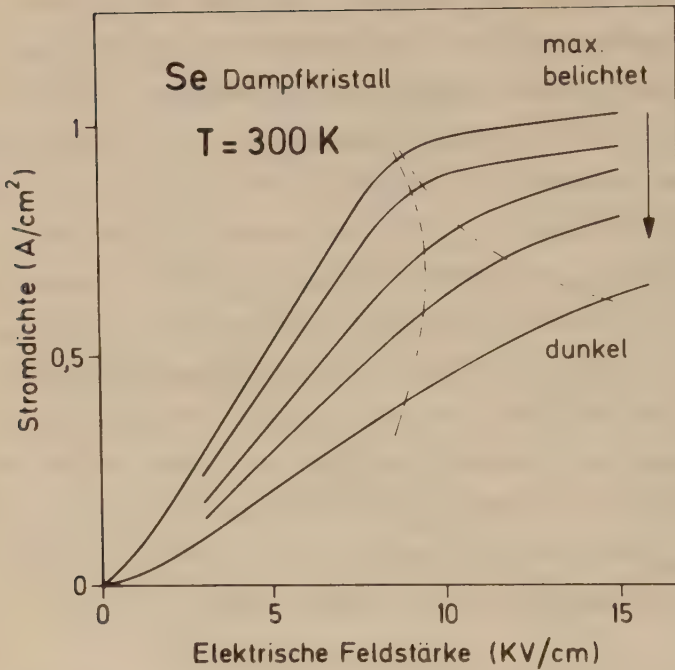


Abb. 19. Trigonaies Selen. Abhängigkeit der Kennlinienform von der Beleuchtungsstärke bei einem Se-Dampfkristall.

größer wird. Mit der Verbreiterung des Knicks wird der gesamte Kurvenverlauf flacher, ebenso verlagert sich der Schwerpunkt des Abbiegens zu höheren Feldern. Die Kurvenschar der Abbildung 19 ist den Kennlinien aus Abbildung 17 ähnlich. Die Erscheinungen, die Untersuchungen der elektroakustischen Stromsättigung an Se-Te-Mischkristallen mit hohem Se-Gehalt unmöglich machen, liegen in ähnlicher Weise auch an Se-Kristallen bei fehlender Belichtung vor. Durch die Belichtung läßt sich offenbar die Homogenität der Se-Kristalle in dem gleichen Maße verbessern, wie das bei den Mischkristallen durch eine Zunahme des Te-Gehaltes erfolgt.

3.7 Selen-Schmelzkristalle

Gegenüber den Se-Dampfkristallen sind die Voraussetzungen für die Beobachtung der elektroakustischen Stromsättigung bei Se-Schmelzkristallen wesentlich ungünstiger. Einer der hier auftretenden Störeffekte besteht in dem Kriechen der U-I-Kennlinie, das bereits bei Se-Te-Mischkristallen mit über 70% Se-Gehalt auftritt, bei reinem Selen aber besonders ausgeprägt ist. Die Abbildung 20 zeigt dies am Beispiel des Selens. Bei dieser Messung wurde die Amplitude der Spannungsimpulse zunächst langsam erhöht, an der Stelle A 2 min lang konstant gehalten, dann weiter erhöht, bei B wieder 2 min konstant gehalten und schließlich wieder abgesenkt. Die gezeigte Kennlinie wird dabei in Pfeilrichtung durchlaufen. Nach jedem Einzelimpuls wurde die Probe umgepolt, um eine Polarisation, etwa infolge von Ionenwanderung, auszuschließen. Dennoch ergibt sich das dargestellte Hysterese-Verhalten. Durch verschiedene Vorschubgeschwindigkeiten der Höhe der Spannungsimpulse erhält man somit unter diesen Bedingungen in weiten Grenzen voneinander abweichende Kennlinien. Diese Effekte lassen sich aber, vor allem bei Se-Kristallen, durch eine geeignete Belichtung der Probe während der Messung ausschalten. Wie aus Abbildung 21 hervorgeht, treten dann aber wieder starke Verfälschungen der Kennlinien durch die Feldtilgung der Photoleitung [32] auf. Dieser Tilgungseffekt ist abhängig von der Breite und der Höhe der Spannungsimpulse, der Pulsfolgefrequenz, der Temperatur und der Beleuchtungsstärke. Bei starker Belichtung, sehr kurzen Impulsen und großem Abstand zwischen den Impulsen ist die Verfälschung zwar gering, jedoch steht die Pulsbreite dann aber im Konflikt zur Inkubations-

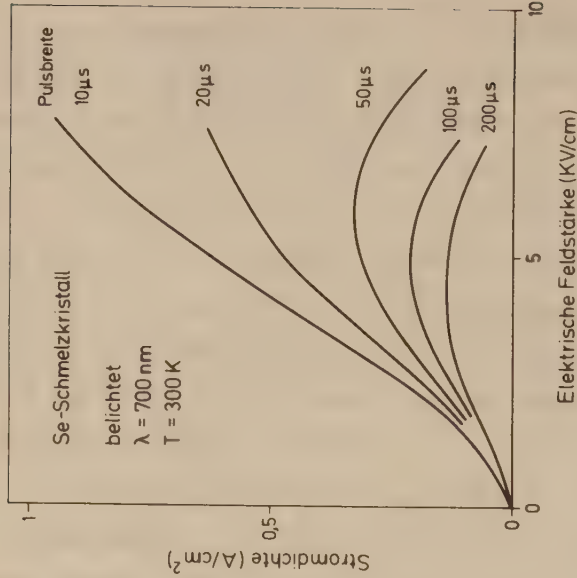


Abb. 21. Verfälschungen der U-I-Kennlinie durch Feldtilgung der Photoleitung bei einem belichteten Se-Kristall für verschiedene Pulsbreiten.

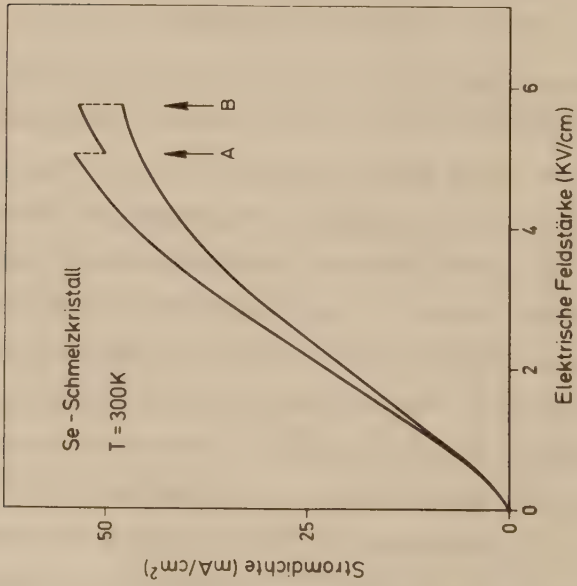


Abb. 20. Kriecheffekte der U-I-Kurve bei einem Se-Schmelzkristall. Die Amplitude des Spannungsimpulses wurde von Null beginnend zunächst langsam erhöht, bei A und B jeweils für 2 min konstant gehalten und dann wieder abgesenkt.

zeit der elektroakustischen Stromsättigung, die bei Se-Schmelzkristallen, offenbar infolge der schlechteren Kristallqualität, erheblich größer ist als bei Se-Dampfkristallen.

Bei den Se-Schmelzkristallen war es somit nicht möglich, zweifelsfreie Aussagen über die Ladungsträgerbeweglichkeit mit Hilfe des elektroakustischen Effektes zu bekommen.

4. Deutung und Diskussion der Ergebnisse

Die experimentellen Ergebnisse sollen hier im Rahmen der Barriervorstellung gedeutet werden, die zur Erklärung der Leitfähigkeit σ im Se-Te-Mischkristallsystem [23] und des Leitungsmechanismus des Selens [3] bereits herangezogen wurde.

4.1 Leitfähigkeit

4.1.1 Modellvorstellung zur Spannungsabhängigkeit des Stromes

Die einfachste eindimensionale Vorstellung, die man sich von einer Probe mit einer internen Barriere machen kann, ist in Abbildung 22 dargestellt. In dem Kristall befinde sich ein kleines Gebiet der Länge L_B , die Barriere, in der die Ladungsträgerkonzentration erheblich geringer ist [3] als in dem übrigen ungestörten Kristallbereich der Länge L_U . Dieser ungestörte Bereich zei-

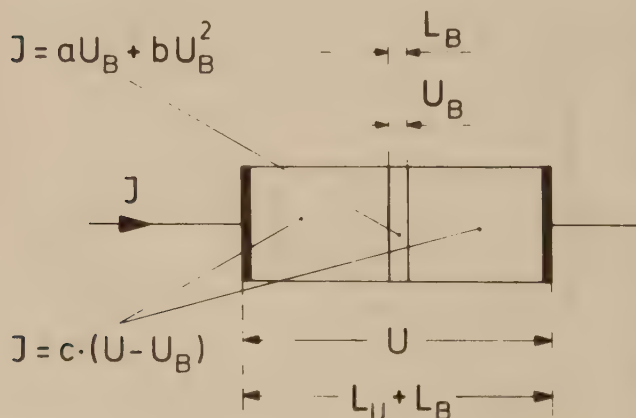


Abb. 22. Probe mit interner Potentialbarriere der Breite L_B .

ge für alle betrachteten Spannungen rein ohmsches Verhalten, der entlang der ganzen Probe konstante Strom I sei der in dem ungestörten Kristallbereich abfallenden Spannung $U - U_B$ mit der Konstanten c proportional:

$$I = c(U - U_B) \quad (3)$$

Die Barriere zeige überohmsches Verhalten. Nach Abbildung 8 erscheint es angebracht, wie in Abbildung 22 dargestellt, hierfür anzusetzen:

$$I = aU_B + bU_B^2 \quad (4)$$

Eine solche Abhängigkeit erhält man im einfachsten Fall für den Mechanismus der Ladungsträgerinjektion [28]. Identifiziert man hier den Leitwert a mit der Leitfähigkeit der Barriere im Grenzfall kleiner Spannungen, so ist die Schreibweise (4) für den spannungsabhängigen Barrierenstrom insbesondere für die Spannungen U_B nicht korrekt, bei denen die beiden Summanden in (4) von gleicher Größenordnung sind [28,34,35]. Im Interesse einer einfachen Erklärung der wesentlichen experimentellen Ergebnisse sollen die durch die Schreibweise (4) bedingten Fehler hier jedoch vernachlässigt werden. Aus den gleichen Gründen soll angenommen werden, daß $a \ll c$ ist.

Durch Zusammenfassen von (3) und (4) ergibt sich nach elementarer Rechnung für die Spannungsabhängigkeit des Stromes durch eine Probe mit Barriere:

$$I = cU + \frac{c(c+a)}{2b} \left[1 - \left(1 + \frac{4bcU}{(c+a)^2} \right)^{1/2} \right] \quad (5)$$

Ist

$$a \ll c \quad \text{und} \quad U \ll \frac{c}{2b}, \quad (6)$$

so erhält man durch Entwicklung von (5):

$$I = aU + bU^2 \quad (7)$$

In dieser Näherung wurde die Spannungsabhängigkeit an Selen bereits untersucht [37].

Für die Interpretation der vorliegenden Messungen sind aber gerade die höheren Spannungen interessant, die über die Bedingung (6) hinausgehen. Unter anderem für diese Spannungen soll nun die erste Ableitung der Strom-Spannungscharakteristik (5) betrachtet werden:

$$\frac{dI}{dU} = c - \left(\frac{4b}{c^3}U + \frac{(a+c)^2}{c^4} \right)^{-1/2} \quad (8)$$

Für $U = 0$ ergibt sich hieraus für $a \ll c$:

$$\left. \frac{dI}{dU} \right|_{U=0} = a \quad (9)$$

D.h., die erste Ableitung der Strom-Spannungscharakteristik liefert bei der Spannung $U = 0$ den Leitwert a der Probe, was auch sofort schon aus (7) zu ersehen ist. Dieses a ist damit der bei kleinen Spannungen gemessenen Leitfähigkeit σ proportional. Entwickelt man (8) für kleine Spannungen, so erhält man wieder unter der Bedingung (6):

$$\frac{dI}{dU} = a + 2b \quad (10)$$

Die erste Ableitung steigt also linear mit der Spannung an. Die Steigung ist gleich $2b$.

Die erste Ableitung der U-I-Kennlinie nach (8) soll im Grenzfall großer Spannungen untersucht werden. Nimmt man zunächst an, daß die Beziehung (4) auch für sehr hohe U_B physikalisch noch realisiert ist, so erhält man formal aus (8):

$$\frac{dI}{dU} \xrightarrow{U \rightarrow \infty} c \quad (11)$$

Wie man aus (8) ersieht, ist dabei $\frac{dI}{dU}$ mit U monoton wachsend. Das bedeutet, daß infolge der Spannungsumverteilung zwischen Barrieren und ungestörten Kristallbereichen mit wachsender äußerer Spannung U die erste Ableitung zunächst immer flacher wird, dann aber schließlich einen horizontalen Verlauf annimmt. Der größte Wert, der dabei in Abhängigkeit von U angenommen wird, liefert nach (11) mit der Konstanten c den Leitwert, und damit auch die Leitfähigkeit der ungestörten Kristallbereiche. Wie sich aus (8) ablesen läßt, wird der Verlauf der ersten Ableitung bei umso kleineren Spannungen U horizontal, je größer b ist und je kleiner vor allem der Leitwert c der ungestörten niederohmigen Kristallbereiche ist.

Ist L_B nicht sehr klein gegen L_U , so wird die Ladungsträgerkonzentration in der Barriere die Trägerkonzentration der angrenzenden ungestörten Kristallbereiche auch bei solchen U schon erreicht haben, wo der Mechanismus einer reinen Spannungsumverteilung nach (8) und (11) noch nicht zu einem horizontalen Verlauf der ersten Ableitung führen würde. Ist die Ladungsträgerkonzentration in der Barriere nicht mehr wesentlich kleiner als in den

ungestörten Kristallbereichen, so folgt der Barrierenstrom jedoch nicht mehr der Beziehung (4). In diesem Falle müssen erweiterte Formeln für raumladungsbegrenzte Ströme angewendet werden [28,36]. Die Rechnung läßt sich hiermit aber nicht mehr geschlossen durchführen. Durch Modellrechnungen läßt sich jedoch zeigen, daß das durch (8) und (11) beschriebene grundsätzliche Verhalten der ersten Ableitung auch für den Mechanismus einer "Zuinjektion" der Barrieren [29] erhalten bleibt.

Die hier für den Fall einer einzigen Barriere durchgeführten Betrachtungen lassen sich sofort auf N gleiche Barrieren erweitern. In diesem Fall ändert sich lediglich die Proportionalitätskonstante zwischen a und σ , b ist durch b/N zu ersetzen. Wie man sich leicht überzeugt, gelten alle Aussagen dieses Kapitels, insbesondere die Beziehung (11) qualitativ auch dann noch, wenn die N Barrieren verschiedene Breiten haben.

4.1.2 Deutung der experimentellen Strom-Spannungskennlinien

Mit den Vorstellungen aus dem vorigen Abschnitt ist es grundsätzlich möglich, die experimentellen U - I -Kennlinien zu erklären. Die durch die Gleichung (7) beschriebene Spannungsabhängigkeit des Stromes wird durch die experimentellen Kurven im Bereich 1 der Abbildung 8 bestätigt. Die Größe σ in der Beziehung (2) ist dem a aus (7), das B aus (2) dem b in (7) proportional. Das Abbiegen der ersten Ableitung bei den höheren Spannungen des Bereichs 2 in Abbildung 8 wird den Vorgängen zugeschrieben, die im Zusammenhang mit der Beziehung (11) diskutiert wurden. Besitzt die Kurve der ersten Ableitung bei hohen Spannungen einen horizontalen Ver-

lauf, so ist offensichtlich der Konvergenzfall (11) bei diesen Spannungen eingetreten. Die Höhe $\sigma_{\max}$ des horizontalen Plateaus der Ableitungskurve gibt in diesem Fall entsprechend (11) mit der Konstanten c die Leitfähigkeit der ungestörten Kristallbereiche direkt wieder. Das kommt bei der Probe $\text{Se}_{40}\text{Te}_{60}$ in Abbildung 10 deutlich zum Ausdruck. Leider ist hier der Temperaturbereich, wo sich mit $\sigma_{\max}$ die Leitfähigkeit der niederohmigen Kristallbereiche messen läßt, nur beschränkt. Dennoch ist erkennbar, daß die Leitfähigkeit $\sigma_{\max}$ in diesem Bereich zusammen mit den angegebenen Beweglichkeiten und der Tatsache der temperaturunabhängigen Ladungsträgerkonzentration auf einen ganz normalen Leitungsmechanismus hindeutet, wie er auch bei den homogenen Tellurkristallen vorliegt. Nach tiefen Temperaturen nimmt die Leitfähigkeit der ungestörten Kristallbereiche und damit die Größe c in (3) offenbar in gleicher Weise wie μ_m (Abb. 10) beträchtlich zu. Gleichzeitig nimmt B nach Abbildung 11 ab. Wie aus (8) hervorgeht und im Zusammenhang mit (11) bereits erwähnt wurde, sind aber vor allem infolge des größeren c bei tiefen Temperaturen beträchtlich höhere Spannungen notwendig, um den Verlauf der ersten Ableitung horizontal werden zu lassen, so daß die $\sigma_{\max}$ -Werte die Leitfähigkeit der ungestörten Kristallbereiche liefern. Bei diesen Spannungen kann man die Ableitung jedoch nicht mehr untersuchen, da die elektroakustische Stromsättigung früher einsetzt. Eine ähnliche Situation liegt bei geringerem Se-Gehalt der Mischkristalle vor, wo die Leitfähigkeit der ungestörten Kristallbereiche mit zunehmendem Te-Gehalt erheblich anwächst und zusätzlich die Einsatzspannung der Stromsättigung wegen der steigenden Ladungsträgerbeweglichkeit sinkt, so daß hier der Feldeinfluß auf

die U-I-Kennlinie innerhalb des zur Verfügung stehenden Spannungsbereichs viel zu gering ist. Jedoch werden in der Mischkristallreihe mit abnehmendem Se-Gehalt die dort immer flacher werdenden Barrieren bei höheren Temperaturen auch zunehmend thermisch überwunden, so daß bereits die Leitfähigkeit σ gleich der Leitfähigkeit in den ungestörten Probenteilen ist.

Die im Vergleich zu den Mischkristallen recht kleinen Werte für die Leitfähigkeit der ungestörten Kristallbereiche des trigonalen Selens sind offensichtlich die wesentliche Ursache dafür, daß sich hier die Konvergenzbedingung für die Ableitung der U-I-Kurve in einem verhältnismäßig breiten Temperaturbereich erfüllen läßt. Die in Abbildung 18 angegebene Leitfähigkeit $\sigma_{\max}$ ist daher wieder die Leitfähigkeit der ungestörten Kristallbereiche des Selens. Die Konsistenz dieser Werte mit Beweglichkeit und Ladungsträgerkonzentration verwundert daher nicht.

Im einfachsten Fall ergibt sich für die Größe b in Gleichung (7) bei N gleichen Barrieren der Breite L_B in dem Kristall [28]:

$$b = \frac{1}{N} \frac{9}{8} \mu \epsilon \epsilon_0 \frac{1}{L_B} \quad (12)$$

Der Abfall von B nach hohen Temperaturen hin (Abb. 11) kann als Folge der thermischen Überwindung der Barrieren durch die Ladungsträger verstanden werden. In Abbildung 10 werden dadurch σ und $\sigma_{\max}$ bei hohen Temperaturen identisch, wodurch B zwangsläufig Null werden muß. Diese Temperaturabhängigkeit von B kann aber durch das b aus (12) oder (4) und (7) nicht beschrieben werden, da, wie bei (4) bereits angedeutet, der ohmsche Strom der Barriere in unzulässiger Weise von dem überohmschen Strom separiert wurde.

Zur Erklärung eines aktivierten Anstiegs von B mit der Temperatur könnte ein Haftstellenniveau geeigneter Tiefe herangezogen werden, jedoch müßte dieses bei der Verformung des Kristalls (Abb. 16) erheblich flacher werden, was schwer vorstellbar ist. Ein Ansteigen von B mit der Temperatur kann aber dadurch zustande kommen, daß ein ganzes Spektrum von Potentialbarrieren verschiedener Tiefe in dem Kristall vorhanden ist. Mit steigender Temperatur werden dann zunächst die flachen Barrieren thermisch überbrückt, dann die tieferen usw. Dadurch wird die für die Leitfähigkeit maßgebende Barrierenzahl N in (12) mit steigender Temperatur kleiner, wodurch b anwächst. Die Temperaturabhängigkeit von b bei den niedrigeren Temperaturen wird demnach lediglich davon bestimmt, wie sich die Anzahl der Barrieren auf die verschiedenen Barrierentiefen verteilt. Für den Fall des Selen ergeben Messungen der Hochfrequenzleitfähigkeit [38], daß der Volumenanteil der hochohmigen Gebiete des Kristalls mit sinkender Temperatur größer wird. Dies kann ebenfalls als Hinweis dafür betrachtet werden, daß die für die Leitfähigkeit maßgebende Barrierenzahl mit fallender Temperatur steigt. Die Temperaturabhängigkeit von B bei tiefen Temperaturen kann somit durch die dem b zugrunde liegende einfache Vorstellung erklärt werden.

Mit der Verformung der Probe $\text{Se}_{40}\text{Te}_{60}$ nimmt die Aktivierungsenergie von σ etwas zu (Abb. 14), was in Anlehnung an die Deutung entsprechender Untersuchungen an Selen [3] auf eine Zunahme der Zahl der Barrieren zurückgeführt werden muß. Das sollte nach (12) zu kleineren Werten von b führen. In Abbildung 16 wird das durch das Verhalten von B teilweise auch bestätigt. Es ist jedoch sehr

schwierig, nur mit Hilfe der vorliegenden Meßergebnisse weitere Einzelheiten des Verformungseinflusses, wie etwa den flacheren Temperaturverlauf von B nach der Verformung, aufzuklären.

4.2 Beweglichkeit

Für die Deutung des Temperaturverlaufs der Beweglichkeit μ^* aus der elektroakustischen Stromsättigung ist gerade derjenige Temperaturbereich interessant, wo Abweichungen von dem schon aus Messungen der magnetischen Widerstandsänderung [25] her bekannten Potenzgesetz auftreten. Die Ergebnisse der Messungen an dem Tellurkristall vor und nach der Verformung (Abb. 12) zeigen, daß solche Abweichungen offensichtlich mit Strukturdefekten in Verbindung stehen. Da mit dem elektroakustischen Effekt die Driftbeweglichkeit der Ladungsträger gemessen wird, könnten die erwähnten Abweichungen auf Haftstellen zurückgeführt werden, die bei Tellur durch Verformung erzeugt werden und bei den Mischkristallen auch schon ohne Verformung vorhanden sind. Das Verhalten von μ^* vor und nach einer Verformung der Probe $\text{Se}_{40}\text{Te}_{60}$ (Abb. 12) kann aber durch die Annahme einer lediglich haftstellenmodifizierten Driftbeweglichkeit nicht erklärt werden. Der Einfluß von Haftstellen auf den Temperaturverlauf der Driftbeweglichkeit müßte nämlich dann durch die Verformung schwächer werden, was recht unwahrscheinlich ist.

Wie bei der Deutung der Leitfähigkeit soll deswegen auch zur Aufklärung der Temperaturabhängigkeit von μ^* von einer inhomogenen Probe ausgegangen werden.

4.2.1 Einfaches Modell für den elektroakustischen Effekt in einem inhomogenen Medium

In einem piezoelektrischen Kristall verändert sich die Amplitude A_0 einer akustischen Welle längs des Weges x gemäß der Beziehung [7]:

$$A_0 \sim e^{-\alpha(E)x} \quad (13)$$

Ein typischer Verlauf der Verstärkungsconstanten α mit der Feldstärke ist in Abbildung 23 dargestellt. Für $E > E_c$ wird α negativ, und es tritt eine Verstärkung von akustischen Wellen ein. Der Betrag von α , nicht aber die Stelle des Nulldurchgangs, hängt neben der piezoelektrischen Kopplungskonstanten und der Frequenz ω der verstärkten Schwingungen noch von der Leitfähigkeit σ , der Beweglichkeit und der Dielektrizitätskonstanten ab [7].

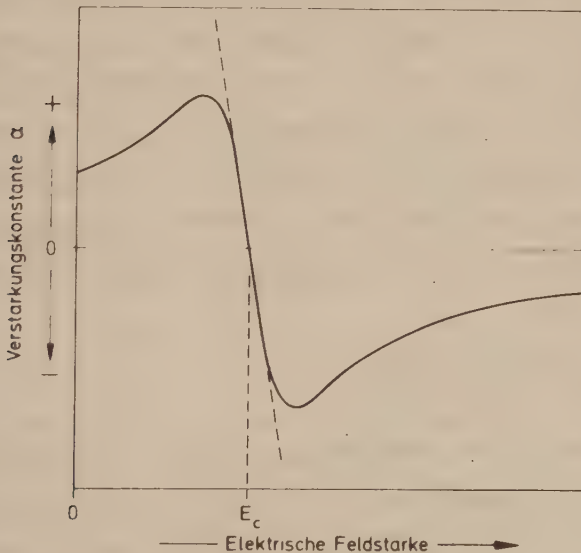


Abb. 23. Typischer Verlauf der Verstärkungsconstanten α mit der elektrischen Feldstärke E (nach [7]).

Ist die Feldstärke in der Probe inhomogen verteilt, so wird die Welle beim Durchlaufen des Kristalls abwechselnd abgeschwächt oder mehr oder weniger verstärkt. Aus Schallgeschwindigkeit und Inkubationszeit läßt sich abschätzen, daß die akustische Welle nach Einschalten eines Feldes $E > E_c$ noch einen Weg von mindestens 1 mm zurücklegt, bis ihre Amplitude so weit angewachsen ist, daß eine Stromsättigung auftritt. Die zur Erklärung der Spannungsabhängigkeit des Stromes angenommenen Inhomogenitäten haben jedoch erheblich geringere Ausdehnungen [3,39], so daß die Amplitudenänderung der Welle beim Durchqueren einer einzigen Barriere oder eines ungestörten Kristallbereichs nur gering ist.

Zur Deutung der vorliegenden Meßergebnisse soll deshalb hier nun angenommen werden, daß eine extern beobachtbare Stromsättigung an einer inhomogenen Probe dann eintritt, wenn das α "im Mittel", d.h., gemittelt über eine genügend lange Wegstrecke, gerade gleich Null wird. Um die Anzahl freier Parameter möglichst klein zu halten, soll wie in 4.1.1 weiter angenommen werden, daß in dem Kristall gleichartige Barrieren der effektiven Breite L_B homogen verteilt sind, wobei L_U die Länge des ungestörten Kristallbereichs zwischen zwei Barrieren ist. Für diesen Fall ergibt sich der Mittelwert $\bar{\alpha}$ von α zu:

$$\bar{\alpha}(U) = \frac{L_B \alpha_B(E_B) + L_U \alpha_U(E_U)}{L_B + L_U} \quad (14)$$

Hierin ist α_B bzw. α_U die Verstärkungskonstante α für die Barrieren, bzw. für den ungestörten Kristallbereich, und E_B und E_U sind die entsprechenden Feldstärken. U ist die an der inhomogenen Probe außen anliegende Spannung. Die folgenden Überlegungen

dienen dem Ziel, dasjenige U_c zu finden, für das $\bar{\alpha}$ gleich Null wird. Hieraus ergibt sich μ^* dann entsprechend Abbildung 2 und (1).

Da der Absolutwert von $\bar{\alpha}$ nicht interessiert, sondern nur die Stelle des Nulldurchgangs, braucht $\bar{\alpha}$ nur bis auf einen konstanten Faktor bestimmt zu werden. Es genügt daher, den einfacheren Ausdruck

$$\bar{\alpha}(U) = \frac{L_B}{L_U} \alpha_B(E_B) + \alpha_U(E_U) \quad (15)$$

zu betrachten, der aus (15) durch Multiplikation mit $(L_B + L_U)/L_U$ folgt.

Um die Eigenschaften von $\bar{\alpha}$ näher untersuchen zu können, muß man durch zusätzliche Annahmen die vielen freien Parameter in α_B und α_U reduzieren.

Dazu soll zunächst angenommen werden, daß die piezoelektrische Kopplungskonstante für α_B und α_U gleich ist. Sie fällt dann als konstanter Faktor in $\bar{\alpha}$ heraus. Ebenso sollen Dielektrizitätskonstante und Gitterbeweglichkeit in den Barrieren und in den ungestörten Kristallbereichen gleich sein. Wie bereits erwähnt, ist der Nulldurchgang von α_B oder α_U u.a. von der Frequenz ω der verstärkten Gitterschwingungen unabhängig. Da in $\bar{\alpha}$ aber die Summe von α_B und α_U eingeht, kann die Nullstelle von $\bar{\alpha}$ dagegen von allen Größen abhängen, die den Wert von α_B oder α_U in ungleicher Weise beeinflussen. Das trifft auch für das unbekannte ω zu. Wie aus (15) hervorgeht, wird der Beitrag von α_B zur gesamten Verstärkungskonstanten $\bar{\alpha}$ durch den Faktor L_B/L_U abgeschwächt. $\bar{\alpha}$ wird somit vorwiegend durch α_U bestimmt. Es soll daher angenommen werden, daß ω diejenige Frequenz ist, bei der die Verstärkung in

den ungestörten Kristallbereichen bei gegebener Feldstärke optimal ist. Dieses ω läßt sich für α_U direkt angeben [7]. Unter den erwähnten Annahmen sind die Funktionen $\alpha_B(E)$ und $\alpha_U(E)$ nur noch infolge der unterschiedlichen Leitfähigkeiten σ_B und σ_U voneinander verschieden.

Wird $\sigma_B = \sigma_U$, so wird auch $\alpha_B = \alpha_U$ und $E_B = E_U = U/L$, wobei L die gesamte Länge der Probe ist. Dann liefert (14):

$$\bar{\alpha} = \alpha_U = \alpha_B \quad (16)$$

Der Fall der homogenen Probe ist also in (14) enthalten.

Um weitere Aussagen über $\bar{\alpha}$ machen zu können, wird noch der Zusammenhang zwischen E_B , E_U und U , sowie zwischen σ_B und σ_U benötigt. Dieser Zusammenhang soll im folgenden untersucht werden.

Die Leitfähigkeit σ_U der ungestörten Kristallbereiche läßt sich bei hohen Temperaturen mit $\sigma_{\max}$ direkt messen (s.4.1). Die Temperaturabhängigkeit von σ_U folgt wegen der Konstanz der Ladungsträgerkonzentration [23] aus dem Temperaturverlauf von μ_m aus Messungen der magnetischen Widerstandsänderung [25]. Mit der im gesamten Kristall konstanten Stromdichte I/F ergibt sich aus α_U sofort E_U . σ_B und damit E_B läßt sich aus σ_U , der Barrierengeometrie L_B/L_U und den experimentellen U-I-Kennlinien folgendermaßen ableiten:

Sei N die Anzahl der Barrieren in der Probe, R_{ges} der Gesamtwiderstand der Probe, R_B der Widerstand der Barriere und R_U der des ungestörten Kristallbereichs, so folgt:

$$R_{\text{ges}} = N(R_B + R_U) \quad (17)$$

Ist F die Querschnittsfläche der Probe, so ergibt sich mit

$R_B = L_B / (\sigma_B F)$ und $R_U = L_U / (\sigma_U F)$:

$$R_{\text{ges}} = N \left(\frac{L_B}{\sigma_B} + \frac{L_U}{\sigma_U} \right) / F = \frac{U}{I} \quad (18)$$

oder

$$\frac{U}{(I/F)} \frac{1}{NL_B} = \frac{1}{\sigma_B} + \frac{L_U}{L_B} \frac{1}{\sigma_U} \quad (19)$$

Ebenso gilt:

$$N(L_U + L_B) = L, \quad (20)$$

wobei L die Gesamtlänge der Probe ist. Aus (20) folgt:

$$NL_B \left(1 + \frac{L_U}{L_B} \right) = L \quad (21)$$

oder

$$NL_B = L \left(\frac{L_B}{L_U} \right) / \left(1 + \frac{L_B}{L_U} \right) \quad (22)$$

Setzt man diesen Ausdruck in (19) ein, so ergibt sich schließlich:

$$\sigma_B = \left[\frac{(U/L)}{(I/F)} \left(1 + \frac{L_B}{L_U} \right) \left(\frac{L_B}{L_U} \right)^{-1} - \left(\frac{L_B}{L_U} \sigma_U \right)^{-1} \right]^{-1} \quad (23)$$

Dieses σ_B ist nicht nur temperaturabhängig, sondern infolge der gemessenen nichtlinearen U-I-Kennlinien auch spannungsabhängig.

Zur Berechnung von $\bar{\alpha}(U)$ sind jetzt alle benötigten Größen bekannt.

Sind die Inhomogenitäten der Leitfähigkeit in einer Probe nur ge-

ring, so wird auch $\alpha_B(E)$ nahezu gleich $\alpha_U(E)$, ebenso unterschei-

den sich E_B , E_U und U/L nur geringfügig. Da die Funktion $\alpha(E)$

nach Abbildung 23 in der Umgebung von E_c annähernd linear ver-

läuft, ist zu vermuten, daß in diesem Fall die Inhomogenitäten

keinen Einfluß mehr auf das Meßergebnis von μ^* haben.

Das läßt sich auch formal zeigen, wenn man für $\alpha_B(E)$ und $\alpha_U(E)$ den linearen Ansatz macht:

$$\alpha_U(E) = \alpha_B(E) = A(E_C - E) \quad (24)$$

Hierbei ist A eine positive Konstante, für E_C gilt $v_s = \mu E_C$ (Abb. 2). Nach (15) ergibt sich dann $\bar{\alpha}$ zu:

$$\begin{aligned} \bar{\alpha} &= \frac{L_B}{L_U} A(E_C - E_B) + A(E_C - E) \\ &= \left(1 + \frac{L_B}{L_U}\right) A E_C - A \left(\frac{L_B}{L_U} E_B + E_U\right) \\ &= \left(1 + \frac{L_B}{L_U}\right) A E_C - A \left(\frac{L_B}{L_U} \frac{1}{\sigma_B} + \frac{1}{\sigma_U}\right) (I/F) \end{aligned} \quad (25)$$

Setzt man für σ_B die Beziehung (23) ein, so folgt für $\bar{\alpha}$ nach kurzer Rechnung:

$$\bar{\alpha} = \left(1 + \frac{L_B}{L_U}\right) A E_C - \left(1 + \frac{L_B}{L_U}\right) A (U/L) \quad (26)$$

oder

$$\begin{aligned} \bar{\alpha} &= A \left(1 + \frac{L_B}{L_U}\right) [(U/L) - E_C] \\ &\text{mit } v_s = \mu E_C \end{aligned} \quad (27)$$

D.h., die außen am Kristall anliegende Spannung U ergibt an der Stelle des Knicks der U-I-Kennlinie ($\bar{\alpha} = 0$) die richtige Information über μ . Da der U-I-Zusammenhang in (27) nicht mehr auftritt, gilt diese Aussage auch dann, wenn die Kennlinie keinen ohmschen Verlauf zeigt. Erst wenn die Inhomogenitäten so groß sind, daß E_B oder E_U beim Einsetzen der Stromsättigung außerhalb des linearen Bereichs von α_B oder α_U liegt, berechnet man mit U_C falsche Werte für die Beweglichkeit.

Für den Fall starker Inhomogenitäten läßt sich μ^* bei der Kenntnis von μ und der Barrierenstruktur L_B/L_U nach folgendem Verfahren ausrechnen:

Bei einer gegebenen Temperatur wird die U-I-Kennlinie experimentell bestimmt und für die weiteren Rechenschritte in einem Computer gespeichert. Dann wird zunächst σ_U in der erwähnten Weise berechnet. Für eine vorgegebene Spannung U liefert die U-I-Kennlinie den Strom I. Mit σ_U und U/I ergibt die Beziehung (23) die Barrierenleitfähigkeit σ_B . Aus σ_B und σ_U erhält man mit Hilfe der Stromdichte I/F schließlich E_B und E_U . Nun kann α_B und α_U und damit nach (15) auch $\bar{\alpha}(U)$ berechnet werden. Mit einem Iterationsverfahren wird jetzt dasjenige U gesucht, für das $\bar{\alpha}$ gleich Null wird. Dieses U_c liefert nach (1) das μ^* . Als freier Parameter geht in diese Berechnung lediglich L_B/L_U ein.

In dem nächsten Abschnitt werden die berechneten und die experimentellen Werte für μ^* miteinander verglichen.

4.2.2 Interpretation der gemessenen Beweglichkeitskurven

Einen Vergleich berechneter Werte von μ^* nach der im vorigen Abschnitt beschriebenen Modellvorstellung mit experimentellen Werten bringt am Beispiel der Probe $\text{Se}_{40}\text{Te}_{60}$ die Abbildung 24. In Anbetracht der vielen, teilweise recht rohen Annahmen, die in die Berechnung eingegangen sind, gibt die Kurve für $L_B/L_U = 0,5$ den Verlauf der Meßpunkte zufriedenstellend wieder. Die verschiedenen berechneten Kurven laufen bei hohen Temperaturen, bei denen die Meßpunkte auch auf der gestrichelten Geraden liegen, zusammen. Das bedeutet, daß hier die Barrierengeometrie keinen Einfluß auf das

Meßergebnis des elektroakustischen Effektes hat, oder anders ausgedrückt: Für den elektroakustischen Effekt sind Barrieren in diesem Temperaturbereich nicht vorhanden. Gerade dort zeigt aber auch die bei hohen elektrischen Feldern gemessene Leitfähigkeit $\sigma_{\max}$ keine Barriereneinflüsse mehr (Abb. 10), während dies aber für die Leitfähigkeit σ durchaus der Fall ist.

Der Wert von 0,5 für L_B/L_U in Abbildung 24 erscheint, verglichen mit anderen Abschätzungen an Selen [3,39], etwas zu hoch. In die mittlere Breite der hochohmigen Gebiete des Kristalls gehen jedoch nicht nur die von Gitterdefekten herrührenden Barrieren ein, sondern vor allem auch die wesentlich größeren Kristallbereiche mit abweichender Se-Te-Zusammensetzung. Bereits bei einem Se-

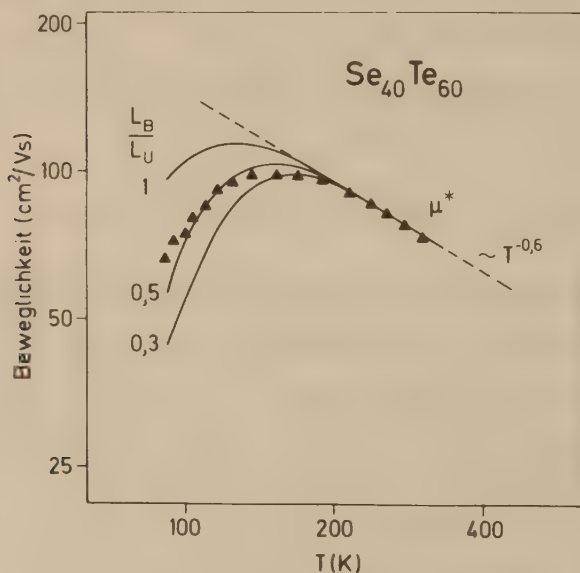


Abb. 24. Probe $\text{Se}_{40}\text{Te}_{60}$. Vergleich gemessener Werte für μ^* (Dreiecke) mit der Theorie nach 4.2.1 (ausgezogene Kurven). Die Meßwerte entstammen der Abbildung 7.

Gehalt von 25% wird die Ladungsträgerbeweglichkeit vorwiegend durch Streuung an Zusammensetzungsinhomogenitäten begrenzt [25]. Mikrosondenuntersuchungen [30] ergeben in der Mitte des Se-Te-Mischkristallsystems an einer Probe örtliche Abweichungen des Se-Gehaltes von der mittleren Zusammensetzung bis zu 20%. Schließlich ersieht man auch aus Abbildung 17 an dem im Vergleich zu dem verformten Tellurkristall weichen Knick für die Probe $\text{Se}_{40}\text{Te}_{60}$, daß hier noch Inhomogenitäten mit größeren Ausdehnungen eine Rolle spielen. Für die μ^* -Werte des verformten Tellurs (Abb. 12) liefert die optimale Anpassung der theoretischen Kurve ein L_B/L_U von etwa 0,1. Der gleiche Wert findet sich auch bei der Probe $\text{Se}_{10}\text{Te}_{90}$, während L_B/L_U für $\text{Se}_{25}\text{Te}_{75}$ bereits auf 0,3 angewachsen ist. Die mit zunehmendem Se-Gehalt der Mischkristalle steigenden Werte für L_B/L_U bedeuten im Rahmen der Vorstellungen des Abschnitts 4.2.1, daß der Volumenanteil der Barrieren mit steigendem Se-Gehalt offensichtlich wächst. Dies wurde zur Deutung der verschiedenen Temperaturabhängigkeiten der Leitfähigkeit σ im Se-Te-Mischkristallsystem bereits angenommen [23].

Bei tiefen Temperaturen zeigen die μ^* -Werte Abweichungen von dem Temperaturverlauf der Beweglichkeit aus der magnetischen Widerstandsänderung (gestrichelte Gerade in Abbildung 24). Diese Abweichungen ergeben sich nach den Modellvorstellungen des Abschnitts 4.2.1 als Folge des wachsenden Einflusses der Barrieren auf die Leitfähigkeit. Formal kommt das in Gleichung (23) dadurch zum Ausdruck, daß σ_B mit sinkender Temperatur zunehmend klein wird gegenüber σ_U . Die Feldstärke in den Barrieren wird gegenüber der Feldstärke in den ungestörten Kristallbereichen daher zuneh-

mend größer. Da jedoch α_B für große Felder betragsmäßig nicht weiter anwächst (Abb. 23), wird die in den Barrieren abfallende Spannung U_B für die elektroakustische Verstärkung nicht mehr in vollem Maße wirksam. Die äußere Spannung muß daher entsprechend erhöht werden, um ein für die Stromsättigung ausreichendes $\bar{a}$ zu erreichen. Mit diesen erhöhten Spannungen U berechnet man dann formal nach (1) zu kleine μ^* .

Bei der Verformung der Probe $\text{Se}_{40}\text{Te}_{60}$ zeigt die Beweglichkeit μ^* , wie schon erwähnt, ein nur schwer zu verstehendes Verhalten. Wie Abbildung 25 aber zeigt, beschreibt die im vorigen Abschnitt behandelte Modellvorstellung den Verformungseinfluß in seinen Grundzügen jedoch recht gut. Die durch die Verformung geänderte Temperaturabhängigkeit von μ^* ergibt sich somit wieder als Folge der veränderten Leitfähigkeitsverhältnisse, die durch die U-I-Kennlinien über die Beziehung (23) in die Berechnung von $\bar{a}$ eingehen. Weniger zufriedenstellend ist jedoch, daß L_B/L_U seinen Wert auch nach der Verformung beibehalten hat, während man hier wegen der Zunahme von Barrieren eine Vergrößerung von L_B/L_U erwarten würde. Wie schon gesagt, wird jedoch L_B/L_U wahrscheinlich stark durch Mischungsinhomogenitäten bestimmt, die sich bei einer Verformung des Kristalls sicherlich nicht ändern.

Daß es grundsätzlich möglich ist, durch Optimierung weiterer Parameter neben L_B/L_U auch eine exakte Anpassung der theoretischen Kurve an die Meßpunkte zu erreichen, zeigt Abbildung 26 am Beispiel des verformten Tellurs. Zusätzlich wurde hier lediglich angenommen, daß die piezoelektrische Kopplungskonstante in der Barriere nur halb so groß ist wie in den ungestörten Kristallgebieten und daß die Frequenz ω nicht gleich der in den ungestör-

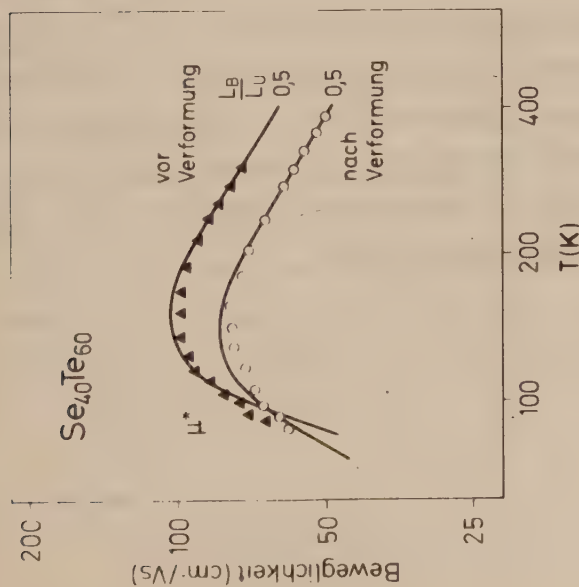


Abb. 25. Vergleich zwischen berechneten (ausgezogene Kurven) und experimentellen Werten (Dreiecke und Kreise) für μ_H vor und nach einer Verformung der Probe $\text{Se}_{40}\text{Te}_{60}$. Die experimentellen Werte sind aus Abbildung 14(b) übernommen.

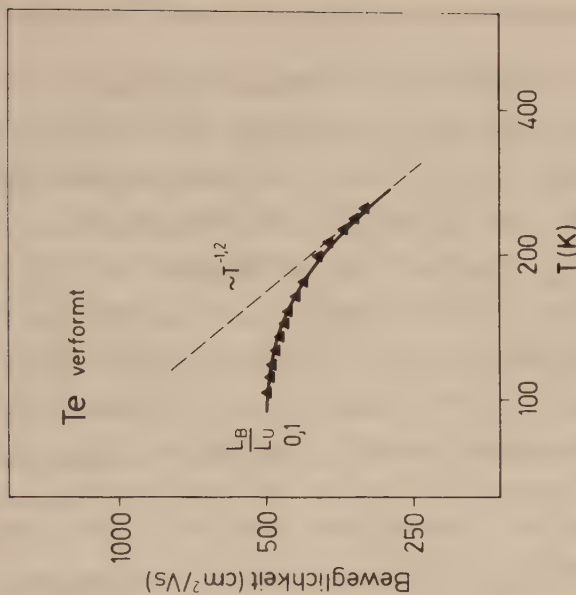


Abb. 26. Durch Optimierung von zwei weiteren Parametern neben L_B/L_U erreichte exakte Anpassung der berechneten Kurve an die Meßpunkte des verformten Tellurkristalls. Die Meßwerte entstammen der Abbildung 12(b).

ten Kristallbereichen optimalen Frequenz ist, sondern etwas in Richtung der für die Barrieren optimalen Frequenz verschoben ist.

Die Abweichungen der μ^* -Werte von den Beweglichkeiten μ_m aus der magnetischen Widerstandsänderung [25] treten nach Abbildung 10 gerade bei den Temperaturen auf, wo die Ableitungskurven keinen horizontalen Verlauf mehr zeigen, bevor die Stromsättigung einsetzt, und somit $\sigma_{\max}$ nicht mehr die Leitfähigkeit der ungestörten Kristallbereiche ist. Das Auftreten eines horizontalen Plateaus in der ersten Ableitung der U-I-Kurven ist also das Kriterium dafür, wann mit $\sigma_{\max}$ die Leitfähigkeit und mit μ^* die Beweglichkeit in den ungestörten Kristallbereichen gemessen wird.

Nach (15) findet die elektroakustische Verstärkung vorwiegend in den geometrisch größeren ungestörten Kristallbereichen statt, während die magnetische Widerstandsänderung als Leitfähigkeitsmessung bei kleinen Feldern die Beweglichkeit μ_m in den Barrieren liefert. Die Übereinstimmung von μ^* mit μ_m (Abb. 10) bedeutet also, daß die Ladungsträgerbeweglichkeit in den ungestörten Kristallbereichen und in den Barrieren gleich ist. Dies gilt in ähnlicher Weise auch für die Se-Te-Mischkristalle mit höherem Te-Gehalt, sowie für das trigonale Selen.

5. Schluß

Die vorliegenden Untersuchungen haben gezeigt, unter welchen Bedingungen es möglich ist, die sonst nur schwer zugängliche Leitfähigkeit und Ladungsträgerbeweglichkeit in den niederohmigen Teilbereichen von inhomogenen Proben direkt zu messen. Die Tatsache, daß dies an Se-Te-Mischkristallen und vor allem an trigonalem Selen möglich war, gibt nochmals einen unmittelbaren Hinweis darauf, daß der anomale Leitungsmechanismus dieser Materialien auf Inhomogenitäten beruht. Messungen der Beweglichkeit mit Hilfe des elektroakustischen Effektes können darüber hinaus Aufschlüsse über die räumliche Ausdehnung solcher Inhomogenitäten geben.

Als Erweiterung der hier beschriebenen Beweglichkeitsmessungen mit Hilfe des elektroakustischen Effektes im Bereich der Störleitung von Se-Te-Mischkristallen bieten sich Untersuchungen in der Eigenleitung an. Grundsätzlich sollte es hier möglich sein, die Elektronenbeweglichkeit direkt zu messen [40,41]. Damit ergäbe sich die Möglichkeit, nähere Aufschlüsse über den Übergang von dem direkten Gap des Tellurs [21] zu dem indirekten Gap des Selens [42] zu erhalten. Bereits vorliegende Messungen [43] zeugen jedoch von den Schwierigkeiten, die solchen Untersuchungen von theoretischer und experimenteller Seite noch entgegenstehen [44].

Herrn Prof. Dr. J. Stuke danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für viele wichtige Hinweise und Ratschläge.

Für die Überlassung von Tellurkristallen bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. P. Grosse.

Mein Dank gilt außerdem der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die diese Arbeit durch eine Sachbeihilfe unterstützt hat.

Literaturverzeichnis

- [1] H.W.HENKELS, J. Appl. Phys. 22, 916 (1951)
- [2] K.W.PLESSNER, Proc. Phys. Soc. B64, 671 (1951)
- [3] J.STUKE, phys. stat. sol. 6, 441 (1964)
- [4] F.R.KESSLER, Z. Naturforschung 13a, 295 (1958)
- [5] H.MELL und J.STUKE, phys. stat. sol. 24, 183 (1967)
- [6] H.GOBRECHT, H.HAMISCH und A.TAUSEND,
Z. Physik 148, 209 (1951)
- [7] W.P.MASON, Physical Acoustics, Vol. IV Part A,
Academic Press (New York) (1966)
- [8] A.R.HUTSON, Phys. Rev. Letters 9, 296 (1962)
- [9] A.R.HUTSON und D.L.WHITE, J. Appl. Phys. 33, 40 (1962)
- [10] R.W.SMITH, Phys. Rev. Letters 9, 87 (1962)
- [11] J.H.McFEE, J. Appl. Phys. 34, 1548 (1963)
- [12] G.QUENTIN und J.M.THUILLIER,
J. Phys. Soc. Japan 21, 493 (1966)
- [13] C.HERVOUET, J.LEBAILLY, P.LEROUX-HUGON und R.VEILEX
Solid State Commun. 3, 413 (1965)
- [14] R.BRAY, C.S.KUMAR, J.B.ROSS und P.O.SLIVA,
J. Phys. Soc. Japan 21, 540 (1967)
- [15] J.MORT, Phys. Rev. Letters 18, 540 (1967)
- [16] T.ISHIGURO und T.TANAKA
Proc. Int. Conf. on the Physics of Semiconduc-
tors, Kyoto 1966, S. 493
- [17] T.SHIOSAKI, H.MATSUMOTO, H.CHIHARA und A.KAWABATA,
Jap. Journ. of Appl. Phys. 12, 337 (1973)
- [18] G.QUENTIN und J.M.THUILLIER,
Solid State Commun. 4, 3 (1966)
- [19] G.ARLT und K.REIBER, Solid State Commun. 7, 1155 (1969)
- [20] J.-U.ARNOLD, G.NIMTZ und E.P.ROTH,
phys. stat. sol. (b) 44, 469 (1971)
- [21] P.GROSSE, Springer Tracts mod. Phys. 48, (1969)

- [22] J.S.BLAKEMORE, J.W.SCHULTZ und K.C.NOMURA,
J. Appl. Phys. 31, 2226 (1960)
- [23] W.BEYER, H.MELL und J.STUKE,
phys. stat. sol. (b) 45, 153 (1971)
- [24] H.MELL, persönliche Mitteilung
- [25] H.MELL und J.STUKE, phys. stat. sol. (b) 45, 163 (1971)
- [26] I.UCHIDA, T.ISHIGURO, Y.SASAKI und T.SUZUKI,
J. Phys. Soc. Japan 19, 674 (1964)
- [27] F.KOHLRAUSCH, Praktische Physik, Bd. II, B.G.Teubner,
Stuttgart 1956 (S. 637)
- [28] F.STÖCKMANN, Halbleiterprobleme, Bd. VI, Vieweg, Braun-
schweig 1961 (S. 279)
- [29] R.FISCHER, F.STÖCKMANN und J.STUKE,
phys. stat. sol. 17, 335 (1966)
- [30] W.KÖMMERLE, Diplomarbeit, Marburg 1973
- [31] G.QUENTIN und J.M.THUILLIER,
Solid State Commun. 2, 115 (1964)
- [32] W.FUHS und J.STUKE, phys. stat. sol. 27, 171 (1968)
- [33] J.STUKE und K.WENDT, phys. stat. sol. 8, 533 (1965)
- [34] N.F.MOTT und R.W.GURNEY, Electronic Processes in Ionic
Crystals, Claredon Press, Oxford 1940
- [35] A.ROSE, Phys. Rev. 97, 1538 (1955)
- [36] M.A.LAMPERT, Phys. Rev. 103, 1648 (1956)
- [37] M.POLKE, J.STUKE und E.VINARICKY,
phys. stat. sol. 3, 1885 (1963)
- [38] T.SALO, T.STUBB und E.SUOSARA,
The Physics of Selenium and Tellurium, Pergamon
Press 1969 (S. 335)
- [39] C.LEMERCIER, Conduction in Low-mobility Materials,
Taylor & Francis, London 1971 (S. 251)
- [40] M.FINK und G.QUENTIN, phys. stat. sol. (a) 4, 397 (1971)
- [41] M.FINK und G.QUENTIN, phys. stat. sol. (a) 4, 409 (1971)
- [42] R.FISCHER, Phys. Rev. 5, 3087 (1972)

- [43] T.SHIOSAKI und A.KAWABATA,
Jap. Journ. of Appl. Phys. 42, 51 (1973)
- [44] H.KUZMANY und W.LIEDERER,
phys. stat. sol. (a) 15, 121 (1973)

Lebenslauf

Jürgen Niklas

Persönliches

Geboren am 1.4.1943 in Erfurt, Thüringen
als Sohn des kaufm. Angest. Karl Niklas
und seiner Ehefrau Annemarie, geb. Geyer.
Seit 1968 verheiratet mit Elke Niklas, geb.
Cordugas. Kind: Thorsten, geboren 1969.

Schulbildung

1949-1953 Volksschulen in Bayerisch Gmain
b. Reichenhall und in Hohenbrunn b. München.
1953-1956 Gymnasien in München und Hannover.
1956-1963 Friedrichsgymnasium Kassel.
27.2.1963 Abitur.

Studium

1963-1969 Studium der Physik an der Philipps-
Universität Marburg.
29.10.1969 Diplom.
Seit 1970 Promotion an der Philipps-
Universität Marburg.

Berufstätigkeit

1969-1970 Assistent m.d.V.b.
Seit 1970 wissenschaftlicher Angestellter.

